

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日
Date of Application:

2001年 3月29日

出願番号
Application Number:

特願2001-097417

出願人
Applicant(s):

富士写真フィルム株式会社

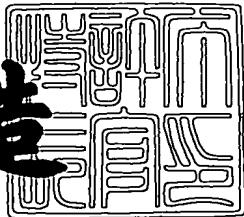
J1046 U.S. PTO
10/080067
02/22/02



2001年 9月21日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3087571

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-01256

【提出日】 平成13年 3月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/08

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 割石 幸司

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フィルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

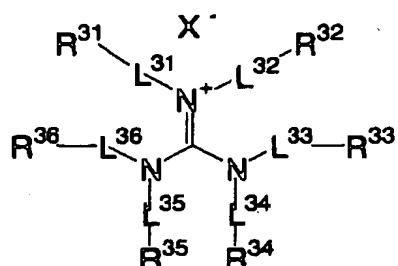
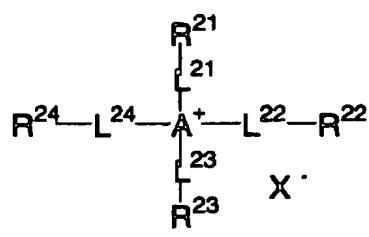
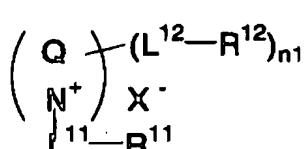
【発明の名称】 電解質組成物、及び非水電解質二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 溶融塩、ケイ素ポリマー、及び周期律表第1族又は第2族に属する金属イオンの塩を含むことを特徴とする電解質組成物。

【請求項2】 前記溶融塩が、下記一般式(1)、一般式(2)、及び一般式(3)のいずれかで表される請求項1に記載の電解質組成物。

【化1】



前記一般式(1)において、Qは、窒素原子とともに5員環又は6員環の芳香族カチオンを形成し得る原子団を表す。L¹¹及びL¹²は、置換若しくは無置換のアルキレン基、置換若しくは無置換のアルケニレン基、置換若しくは無置換のアルキレンオキシ基又はその繰り返しからなる2価連結基、置換若しくは無置換のアルケニレンオキシ基又はその繰り返しからなる2価連結基、あるいはこれらを複数組み合わせてなる2価連結基を表す。R¹¹は、水素原子又は置換基を表す。R¹²は、水素原子又は置換基を表す。n1は0、又は1以上でQ上に置換可能な(L¹²-R¹²)の数の最大値以下の整数を表す。X⁻はアニオンを表す。n1が

2以上のとき、 $(L^{12}-R^{12})$ は同じでも異なっていてもよく、 R^{11} 及び R^{12} のうち、2つ以上が互いに連結して環構造を形成してもよい。

前記一般式(2)において、 L^{21} 、 L^{22} 、 L^{23} 及び L^{24} は、前記一般式(1)における L^{11} と同義である。 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、及び R^{24} は、水素原子又は置換基を表す。 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、及び R^{24} のうち、2つ以上が互いに連結して環構造を形成してもよい。Aは、窒素原子又はリン原子を表す。

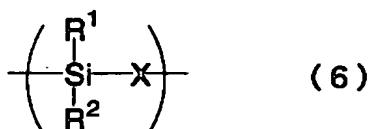
前記一般式(3)において、 $L^{31} \sim L^{36}$ は、前記一般式(1)における L^{11} と同義である。 $R^{31} \sim R^{36}$ は、水素原子又は置換基を表す。 $R^{31} \sim R^{36}$ のうち2つ以上が互いに連結して環構造を形成してもよい。

【請求項3】 前記一般式(1)におけるQが、炭素原子、水素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選択される1種以上の原子により構成される原子団である請求項2に記載の電解質組成物。

【請求項4】 前記一般式(1)におけるQが窒素原子とともに形成する5員環又は6員環の芳香族カチオンが、イミダゾリウムカチオン又はピリジニウムカチオンである請求項2又は3に記載の電解質組成物。

【請求項5】 前記ケイ素ポリマーが、下記一般式(6)で表される構造を繰り返し単位として有する請求項1から4のいずれかに記載の電解質組成物。

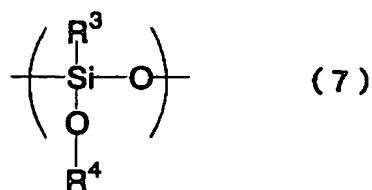
【化2】



前記一般式(6)において、 R^1 及び R^2 は、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、又はアリールオキシ基を表す。 X は、酸素原子、窒素原子、アルキレン基、フェニレン基、ケイ素原子、金属原子、又はこれらの組み合わせからなる原子団を表す。

【請求項6】 前記一般式(6)で表される構造を繰り返し単位として有するケイ素ポリマーが、下記一般式(7)で表される構造を繰り返し単位として有する請求項5に記載の電解質組成物。

【化3】



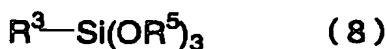
前記一般式（7）において、R³は、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、又はアリールオキシ基を表す。R⁴は、アルキル基又はアリール基を表す。

【請求項7】 前記一般式（7）におけるR³が、アルコキシ基である請求項6に記載の電解質組成物。

【請求項8】 前記一般式（7）におけるR³及びOR⁴の少なくとも一方が、アルコキシカルボニル基を置換基として有する請求項6又は7のいずれかに記載の電解質組成物。

【請求項9】 前記一般式（7）で表される構造を繰り返し単位として有するケイ素ポリマーが、下記一般式（8）で表わされる化合物と、水酸基を有するカルボン酸とを反応させてなる生成物である請求項6から8のいずれかに記載の電解質組成物。

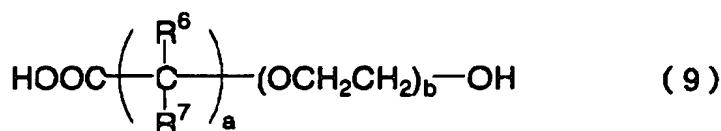
【化4】



前記一般式（8）において、R³は、前記一般式（7）におけるR³と同義である。R⁵は、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を表す。

【請求項10】 前記水酸基を有するカルボン酸が、下記一般式（9）で表される化合物である請求項9に記載の電解質組成物。

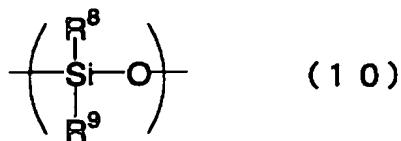
【化5】



前記一般式(9)において、 R^6 及び R^7 は、水素原子又はアルキル基を表す。
 a は、1～5の整数を表す。 b は、0～30の整数を表す。

【請求項11】 前記一般式(7)で表される構造を繰り返し単位として有するケイ素ポリマーが、下記一般式(10)で表される構造を繰り返し単位として有するケイ素ポリマーと、アルコール化合物とを反応させてなる生成物である請求項6から8のいずれかに記載の電解質組成物。

【化6】

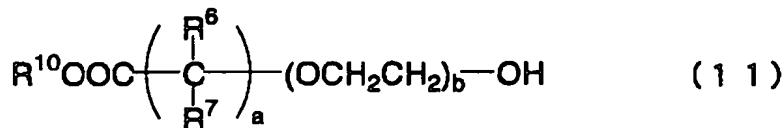


前記一般式(10)において、 R^8 は、前記一般式(7)における R^3 と同義である。 R^9 は、アルコキシ基を表す。

【請求項12】 前記アルコール化合物が、アルコキシカルボニル基を置換基として有する請求項11に記載の電解質組成物。

【請求項13】 前記アルコール化合物が、下記一般式(11)で表される請求項12に記載の電解質組成物。

【化7】



前記一般式(11)において、 R^{10} は、前記一般式(8)における R^5 と同義の置換基を表す。

【請求項14】 分子内に少なくとも2つ以上の求核性基を有する化合物と反応させてなる請求項6から13のいずれかに記載の電解質組成物。

【請求項15】 正極、及び負極からなる非水電解質二次電池であって、該二次電池内に、請求項1から14のいずれかに記載の電解質組成物を含有することを特徴とする非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は電解質組成物に関し、さらに詳しくは、帯電防止剤、電池、及び他の電気化学デバイス用材料として好適な電解質組成物、ならびに高容量でサイクル安定性に優れた非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

非水二次電池などの電気化学電池に用いられる電解質とは、目的に応じたイオンを含み、そのイオンを電極間に輸送する機能（イオン伝導という）を持つ媒体である。例えば、非水二次電池の代表であるリチウム二次電池では、リチウムイオンの輸送が問題となる。

これら電池においては、一般に、イオン伝導性が高い溶液系が電解質として多く用いられているが、電池に組み込んだ際の溶媒の枯渇や漏れが電池の耐久性を低下させるなどの問題があった。また、溶液を密閉するため、金属容器を用いなければならないため、電池質量が重くなり、電池形状にも自由度を持たせることができなかった。

【0003】

前記溶液系電解質の欠点を克服するため、近年、種々の電解質が提案されている。溶液電解質をポリマーマトリックスに浸潤させたいわゆるゲル電解質（たとえば、R. Koks bang et al., Solid State Ionics, 69, 320 (1994)）は、溶液系電解質に対して、イオン伝導度の低下が小さく電池性能を落とさないが、溶媒の揮発を完全に抑止することはできないという問題がある。

また、塩をポリエチレンオキシドなどのポリマーに溶解したポリマー電解質は、溶液系電解質の問題を解決するものとして期待されるが、イオン伝導度は未だ十分ではないという問題がある。

一方、対アニオンが BF_4^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ などのイミダゾリウム塩やピリジニウム塩は、室温で液状の室温溶融塩であり、リチウムイオン電池用の電解質として、提案されているが、高いイオン伝導度は示すものの電解質の重要な特性のひとつである、リチウムイオン輸率の低下が見られ、また、液状であるため液漏れが懸念されるという問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記従来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、

本発明は、高いイオン伝導性及びイオン輸率を示し、流動性が低い、あるいは流動性のない優れた新規な電解質組成物を提供し、更に高電池容量で、容量の低下がなく、サイクル安定性に優れた非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

前記目的に鑑み銳意研究の結果、本発明者は、溶融塩、ケイ素ポリマー、及び周期律表第1（Ia）族又は第2（IIa）族に属する金属イオンの塩を含む電解質組成物が、優れた電荷輸送能及び耐久性を示すことを見出し、本発明に想到した。また、本発明の非水電解質二次電池は、該電解質組成物を含有することを特徴とする。

前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。

【0006】

<1> 溶融塩、ケイ素ポリマー、及び周期律表第1族又は第2族に属する金属イオンの塩を含むことを特徴とする電解質組成物である。

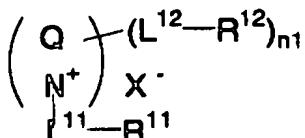
【0007】

<2> 前記溶融塩が、下記一般式（1）、一般式（2）、及び一般式（3）

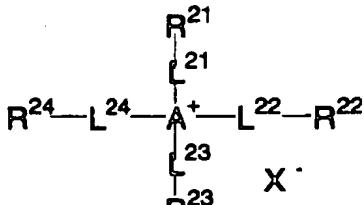
のいずれかで表される前記<1>に記載の電解質組成物である。

【0008】

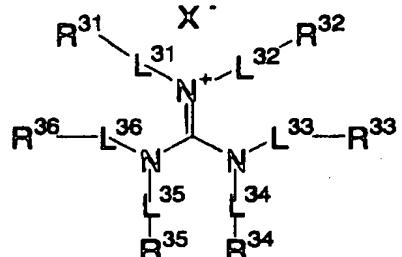
【化8】



(1)



(2)



(3)

【0009】

前記一般式(1)において、Qは、窒素原子とともに5員環又は6員環の芳香族カチオンを形成し得る原子団を表す。L¹¹及びL¹²は、置換若しくは無置換のアルキレン基、置換若しくは無置換のアルケニレン基、置換若しくは無置換のアルキレンオキシ基又はその繰り返しからなる2価連結基、置換若しくは無置換のアルケニレンオキシ基又はその繰り返しからなる2価連結基、あるいはこれらを複数組み合わせてなる2価連結基を表す。R¹¹は、水素原子又は置換基を表す。R¹²は、水素原子又は置換基を表す。n1は0、又は1以上でQ上に置換可能な(L¹²-R¹²)の数の最大値以下の整数を表す。X⁻はアニオンを表す。n1が2以上のとき、(L¹²-R¹²)は同じでも異なっていてもよく、R¹¹及びR¹²のうち、2つ以上が互いに連結して環構造を形成してもよい。

【0010】

前記一般式(2)において、L²¹、L²²、L²³及びL²⁴は、前記一般式(1)

における L^{11} と同義である。 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、及び R^{24} は、水素原子又は置換基を表す。 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、及び R^{24} のうち、2つ以上が互いに連結して環構造を形成してもよい。Aは、窒素原子又はリン原子を表す。

【0011】

前記一般式(3)において、 $L^{31} \sim L^{36}$ は、前記一般式(1)における L^{11} と同義である。 $R^{31} \sim R^{36}$ は、水素原子又は置換基を表す。 $R^{31} \sim R^{36}$ のうち2つ以上が互いに連結して環構造を形成してもよい。

【0012】

<3> 前記一般式(1)におけるQが、炭素原子、水素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選択される1種以上の原子により構成される原子団である前記<2>に記載の電解質組成物である。

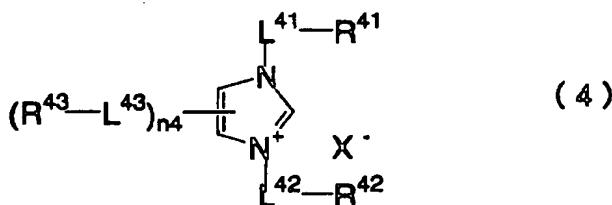
<4> 前記一般式(1)におけるQが窒素原子とともに形成する5員環又は6員環の芳香族カチオンが、イミダゾリウムカチオン又はピリジニウムカチオンである前記<2>又は<3>に記載の電解質組成物である。

【0013】

<5> 前記一般式(1)で表わされる溶融塩が、下記一般式(4)で表わされる前記<2>から<4>のいずれかに記載の電解質組成物である。

【0014】

【化9】



【0015】

前記一般式(4)において、 L^{41} 、 L^{42} 、及び L^{43} は、各々独立に、置換若しくは無置換のアルキレン基、置換若しくは無置換のアルケニレン基、置換若しくは無置換のアルキレンオキシ基又はその繰り返しからなる2価連結基、置換若しくは無置換のアルケニレンオキシ基又はその繰り返しからなる2価連結基、ある

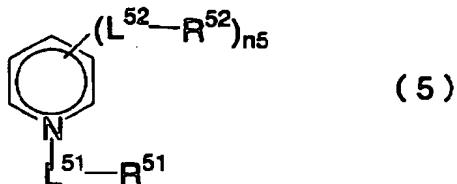
いはこれらを複数組み合わせてなる2価連結基を表す。R⁴¹、R⁴²、及びR⁴³は、各々独立に水素原子又は置換基を表す。n₄は、0～3の整数を表す。X⁻は、アニオンを表す。n₄が2又は3のとき、(R⁴³-L⁴³)は同じでもよく、異なっていてもよく、R⁴¹、R⁴²及びR⁴³のうち2つ以上が互いに連結して環構造を形成してもよい。

【0016】

<6> 前記一般式(1)で表わされる溶融塩が、下記一般式(5)で表わされる前記<2>から<4>のいずれかに記載の電解質組成物である。

【0017】

【化10】



【0018】

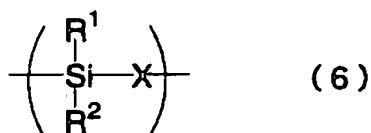
前記一般式(5)において、L⁵¹、及びL⁵²は、各々独立に、置換若しくは無置換のアルキレン基、置換若しくは無置換のアルケニレン基、置換若しくは無置換のアルキレンオキシ基又はその繰り返しからなる2価連結基、置換若しくは無置換のアルケニレンオキシ基又はその繰り返しからなる2価連結基、あるいはこれらを複数組み合わせてなる2価連結基を表す。R⁵¹、及びR⁵²は、各々独立に水素原子又は置換基を表す。n₅は、0～5の整数を表す。X⁻は、アニオンを表す。n₅が2以上のとき、(L⁵²-R⁵²)は同じでも異なっていてもよく、R⁵¹及びR⁵²のうち2つ以上が互いに連結して環構造を形成してもよい。

【0019】

<7> 前記ケイ素ポリマーが、下記一般式(6)で表される構造を繰り返し単位として有する前記<1>から<6>のいずれかに記載の電解質組成物である

【0020】

【化11】



【0021】

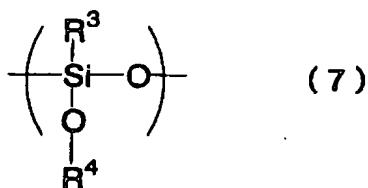
前記一般式(6)において、R¹及びR²は、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、又はアリールオキシ基を表す。Xは、酸素原子、窒素原子、アルキレン基、フェニレン基、ケイ素原子、金属原子、又はこれらの組み合わせからなる原子団を表す。

【0022】

<8> 前記一般式(6)で表される構造を繰り返し単位として有するケイ素ポリマーが、下記一般式(7)で表される構造を繰り返し単位として有する前記<7>に記載の電解質組成物である。

【0023】

【化12】



【0024】

前記一般式(7)において、R³は、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、又はアリールオキシ基を表す。R⁴は、アルキル基又はアリール基を表す。

【0025】

<9> 前記一般式(7)におけるR³が、アルコキシ基である前記<8>に記載の電解質組成物である。

【0026】

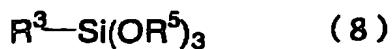
<10> 前記一般式(7)におけるR³及びOR⁴の少なくとも一方が、アルコキシカルボニル基を置換基として有する前記<8>又は<9>のいずれかに記載の電解質組成物である。

【0027】

<11> 前記一般式(7)で表される構造を繰り返し単位として有するケイ素ポリマーが、下記一般式(8)で表わされる化合物と、水酸基を有するカルボン酸とを反応させてなる生成物である前記<8>から<10>のいずれかに記載の電解質組成物である。

【0028】

【化13】



【0029】

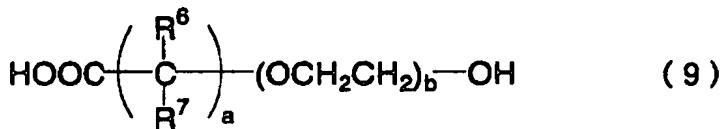
前記一般式(8)において、 R^3 は、前記一般式(7)における R^3 と同義である。 R^5 は、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を表す。

【0030】

<12> 前記水酸基を有するカルボン酸が、下記一般式(9)で表される化合物である前記<11>に記載の電解質組成物である。

【0031】

【化14】



【0032】

前記一般式(9)において、 R^6 及び R^7 は、水素原子又はアルキル基を表す。 a は、1～5の整数を表す。 b は、0～30の整数を表す。

【0033】

<13> 前記一般式(9)における a が1であり、 b が0である前記<12>に記載の電解質組成物である。

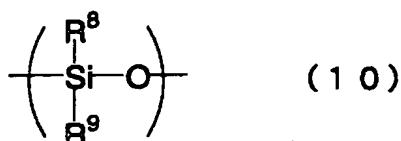
<14> 前記一般式(9)におけるR⁶及びR⁷が、水素原子である前記<12>又は<13>に記載の電解質組成物である。

【0034】

<15> 前記一般式(7)で表される構造を繰り返し単位として有するケイ素ポリマーが、下記一般式(10)で表される構造を繰り返し単位として有するケイ素ポリマーと、アルコール化合物とを反応させてなる生成物である前記<8>から<10>のいずれかに記載の電解質組成物である。

【0035】

【化15】



【0036】

前記一般式(10)において、R⁸は、前記一般式(7)におけるR³と同義である。R⁹は、アルコキシ基を表す。

【0037】

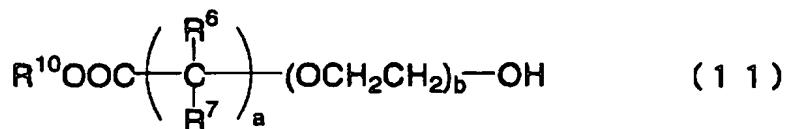
<16> 前記アルコール化合物が、アルコキシカルボニル基を置換基として有する前記<15>に記載の電解質組成物である。

【0038】

<17> 前記アルコール化合物が、下記一般式(11)で表される前記<16>に記載の電解質組成物である。

【0039】

【化16】



【0040】

前記一般式(11)において、R¹⁰は、アルキル基又はアリール基を表す。

【0041】

<18> 前記一般式(11)におけるaが1であり、かつbが0である前記<17>に記載の電解質組成物である。

<19> 前記一般式(11)におけるR⁶及びR⁷が、水素原子である前記<17>から<18>に記載の電解質組成物である。

【0042】

<20> 分子内に少なくとも2つ以上の求核性基を有する化合物と反応させてなる前記<8>から<19>のいずれかに記載の電解質組成物である。

【0043】

<21> 前記求核性基が、水酸基である前記<20>に記載の電解質組成物

【0044】

<22> 正極、及び負極からなる非水電解質二次電池であって、該二次電池内に、前記<1>から<21>のいずれかに記載の電解質組成物を含有することを特徴とする非水電解質二次電池である。

【0045】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の電解質組成物、及び非水電解質二次電池について説明する。ここではまず、本発明の電解質組成物について詳細に説明する。

【0046】

(電解質組成物)

本発明の電解質組成物は、化学反応、金属メッキ等の反応溶媒、CCD(電荷結合素子)カメラ、種々の電池、光電変換素子等に用いることができ、好ましくはリチウム二次電池に用いられる。

【0047】

本発明の電解質組成物は、溶融塩、ケイ素ポリマー、及び周期律表第1(Ia)族又は第2(IIa)族に属する金属イオンの塩を含むことを特徴とする。

【0048】

<溶融塩>

本発明の電解質組成物に含まれる溶融塩について以下説明する。

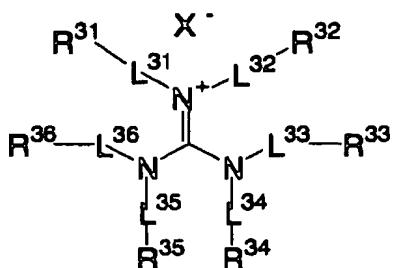
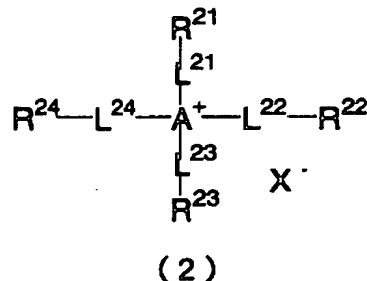
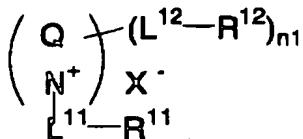
本発明の電解質組成物に含まれる塩としては、高いイオン伝導率を示し、かつ低い揮発性を有するという観点から、低融点の塩、いわゆる溶融塩であるのが好ましく、常温（25°C付近）で液体である化合物、いわゆる室温溶融塩であるのがより好ましい。

【0049】

本発明に用いられる溶融塩としては、下記一般式（1）、一般式（2）、及び一般式（3）のいずれかで表される化合物が好ましく、これらの化合物の融点は100°C以下であるのが好ましく、80°C以下であるのがより好ましく、60°C以下であるのが特に好ましい。

【0050】

【化17】



【0051】

一般式（1）で表される化合物

ここでは、前記一般式（1）で表される化合物について説明する。

前記一般式(1)において、Qは、窒素原子とともに5員環又は6員環の芳香族カチオンを形成し得る原子団を表す。Qは、炭素原子、水素原子、窒素原子、酸素原子、及び硫黄原子からなる群から選択される1種以上の原子により構成される原子団であるのが好ましい。

前記Qが窒素原子とともに形成する5員環又は6員環の芳香族カチオンとしては、イミダゾリウムカチオン、又はピリジニウムカチオンであるのが好ましい。

【0052】

前記Qが窒素原子とともに形成する5員環としては、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、イソオキサゾール環、チアシアゾール環、オキサシアゾール環又はトリアゾール環であるのが好ましく、チアゾール環、トリアゾール環又はイミダゾール環であるのがより好ましく、イミダゾール環であるのが特に好ましい。

【0053】

前記Qが窒素原子とともに形成する6員環としては、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環又はトリアジン環であるのが好ましく、ピリジン環であるのがより好ましい。

【0054】

前記一般式(1)において、 L^{11} 及び L^{12} は、置換若しくは無置換のアルキレン基、置換若しくは無置換のアルケニレン基、置換若しくは無置換のアルキレンオキシ基又はその繰り返しからなる2価連結基、置換若しくは無置換のアルケニレンオキシ基又はその繰り返しからなる2価連結基、あるいはこれらを複数組み合わせてなる2価連結基を表す。

【0055】

前記 L^{11} の具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ビニレン基、プロペニレン基、 $- (CH_2CH_2O)_n -$ 、 $- (CH_2CH_2O)_n - CH_2 -$ 、 $- (C_3H_6O)_n -$ 、 $- (C_3H_6O)_n - CH_2 -$ 、これらの組み合せ等が挙げられる。ここでnは、それぞれ1～20の整数を表す。

L^{11} としては、前記具体例の中でも、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、 $- (CH_2CH_2O)_n -$ 、 $- (CH_2CH_2O)_n - CH_2 -$ 、 $- (C_3H_6O)_n -$

、 $-\left(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}\right)_n-\text{CH}_2-$ であるのが好ましく、メチレン基、エチレン基、プロピレン基などのアルキレン基がより好ましい。

【0056】

前記一般式(1)において、 R^{11} は、水素原子又は置換基を表す。 R^{12} は、水素原子又は置換基を表す。

前記 R^{11} 又は R^{12} で表される置換基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アリール基、シリル基、シリルオキシ基、アルコキシ基、アミノ基、アミド基、グアニジノ基、カルバモイル基、シアノ基、アルキルチオ基、複素環基、ハロゲン原子等が挙げられる。

【0057】

前記アルキル基の中でも、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、オクチル基、2-カルボキシエチル基、ベンジル基等が好ましい。

前記アルケニル基の中でも、例えば、ビニル基、アリル基、プロペニル基等が好ましい。

前記アリール基の中でも、例えば、フェニル基、メトキシフェニル基等が好ましい。

【0058】

前記シリル基の中でも、炭素原子数3~30の置換若しくは無置換のシリル基が好ましく、例えば、トリメチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、 $-\left(\text{Si}\left(\text{CH}_3\right)_2\text{O}\right)_n\text{Si}\left(\text{CH}_3\right)_3$ 等がより好ましい。

前記シリルオキシ基の中でも、炭素原子数3~20のシリルオキシ基が好ましく、例えば、トリメチルシリルオキシ基、t-ブチルシリルオキシ基等がより好ましい。

前記アルコキシ基の中でも、例えば、メトキシ基、エトキシ基、 $-\left(\text{OCH}_2\text{CH}_2\right)_n\text{OCH}_3$ 、 $-\left(\text{OCH}_2\text{CH}_2\right)_n\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 等が好ましい。

【0059】

前記アミノ基の中でも、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等が好

ましい。

前記アミド基の中でも、例えば、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等が好ましい。

前記カルバモイル基の中でも、例えば、N, N-ジメチルカルバモイル基、N-フェニルカルバモイル基等が好ましい。

前記アルキルチオ基の中でも、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基等が好ましい。

前記複素環基の中でも、例えば、ピリジル基、イミダゾリル基等が好ましい。

前記ハロゲン原子の中でも、例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が好ましい。

【0060】

前記好ましい置換基の中でも、アルキル基、アルケニル基、アリール基、シリル基、シリルオキシ基、アルコキシ基、アミノ基、グアニジノ基、シアノ基、複素環基及びハロゲン原子が好ましい。

前記好ましい置換基は、更に置換基を有していてもよい。なお、前記好ましい置換基の具体例において、nはそれぞれ1～20の整数を表す。

【0061】

前記一般式(1)において、n1は0、又は1以上でQ上に置換可能な($L^{12}-R^{12}$)の数の最大値以下の整数を表す。n1としては、0～2の整数であるのが好ましい。n1が2以上のとき、($L^{12}-R^{12}$)は同じでも異なっていてよい。

【0062】

前記一般式(1)において、 R^{11} 及び R^{12} のうち、2つ以上が互いに連結して環構造を形成してもよい。この環構造としては、5～7員環であるのが好ましく、5～6員環であるのがより好ましい。

【0063】

前記一般式(1)で表される化合物としては、 R^{11} 及び/又は R^{12} を介して、多量体を形成していてもよい。形成する多量体としては、2～4量体が好ましく、2量体がより好ましい。

【0064】

前記一般式(1)において、 X^- はアニオンを表す。

前記 X^- としては、例えば、 SCN^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 SbF_6^- 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 、 Ph_4B^- 、 $(C_2H_4O_2)_2B^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 CF_3COO^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $C_6F_5SO_3^-$ 等が好適に挙げられる。

【0065】

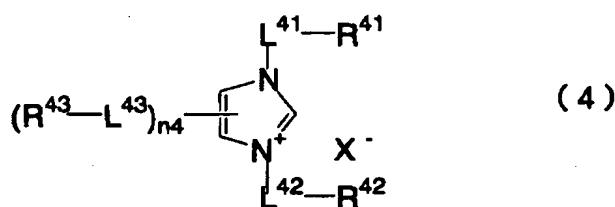
前記 X^- の好みい具体例の中でも、 SCN^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 SbF_6^- 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、がより好みい。

【0066】

本発明の電解質組成物に含まれる溶融塩として好みい、前記一般式(1)で表される化合物の中でも、下記一般式(4)で表される化合物、及び一般式(5)で表される化合物が、より好みい。

【0067】

【化18】



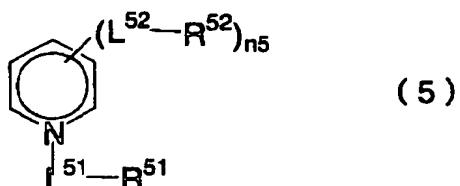
【0068】

前記一般式(4)において、 L^{41} 、 L^{42} 、及び L^{43} は、各々独立に、置換若しくは無置換のアルキレン基、置換若しくは無置換のアルケニレン基、置換若しくは無置換のアルキレンオキシ基又はその繰り返しからなる2価連結基、置換若しくは無置換のアルケニレンオキシ基又はその繰り返しからなる2価連結基、あるいはこれらを複数組み合わせてなる2価連結基を表す。 R^{41} 、 R^{42} 、及び R^{43} は、各々独立に水素原子又は置換基を表す。 n_4 は、0~3の整数を表す。 X^- は、アニオンを表す。 n_4 が2又は3のとき、 $(R^{43}-L^{43})$ は同じでもよく、異

なっていてもよく、 R^{41} 、 R^{42} 及び R^{43} のうち2つ以上が互いに連結して環構造を形成してもよい。

【0069】

【化19】



【0070】

前記一般式(5)において、 L^{51} 、及び L^{52} は、各々独立に、置換若しくは無置換のアルキレン基、置換若しくは無置換のアルケニレン基、置換若しくは無置換のアルキレンオキシ基又はその繰り返しからなる2価連結基、置換若しくは無置換のアルケニレンオキシ基又はその繰り返しからなる2価連結基、あるいはこれらを複数組み合わせてなる2価連結基を表す。 R^{51} 、及び R^{52} は、各々独立に水素原子又は置換基を表す。 n_5 は、0～5の整数を表す。 X^- は、アニオンを表す。 n_5 が2以上のとき、 $(L^{52}-R^{52})$ は同じでも異なっていてもよく、 R^{51} 及び R^{52} のうち2つ以上が互いに連結して環構造を形成してもよい。

【0071】

前記一般式(4)及び前記一般式(5)において、 L^{41} 、 L^{42} 、 L^{43} 、 L^{51} 及び L^{52} の具体例及び好ましい態様としては、前記一般式(1)における L^{11} と同様である。

前記一般式(4)及び前記一般式(5)において、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{51} 及び R^{52} の具体例及び好ましい態様としては、前記一般式(1)における R^{11} と同様である。

前記一般式(4)及び前記一般式(5)において、 X^- は、前記一般式(1)における X^- と同義であり、好ましい態様も同様である。

【0072】

前記一般式(4)においては、 R^{41} 、 R^{42} 及び R^{43} のうち2つ以上が、前記一

般式(5)においては、R⁵¹及びR⁵²のうち2つ以上が、それぞれ互いに連結して環構造を形成してもよい。この環構造としては、5～7員環が好ましく、5～6員環がより好ましい。

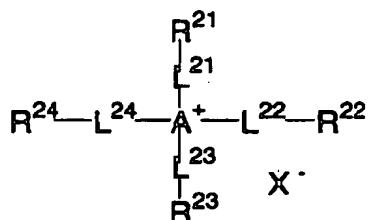
【0073】

—一般式(2)で表される化合物及び一般式(3)で表される化合物—

次に、本発明の電解質組成物に含まれる溶融塩として好ましい、下記一般式(2)で表される化合物、及び下記一般式(3)で表される化合物について説明する。

【0074】

【化20】



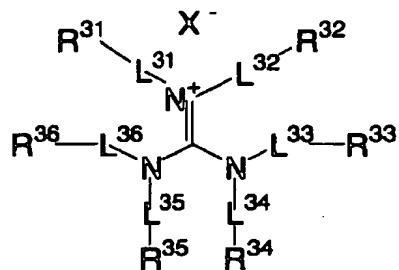
(2)

【0075】

前記一般式(2)において、L²¹、L²²、L²³及びL²⁴は、前記一般式(1)におけるL¹¹と同義である。R²¹、R²²、R²³、及びR²⁴は、水素原子又は置換基を表す。R²¹、R²²、R²³、及びR²⁴のうち、2つ以上が互いに連結して環構造を形成してもよい。Aは、窒素原子又はリン原子を表す。

【0076】

【化21】



(3)

【0077】

前記一般式(3)において、L³¹～L³⁶は、前記一般式(1)におけるL¹¹と同義である。R³¹～R³⁶は、水素原子又は置換基を表す。R³¹～R³⁶のうち2つ以上が互いに連結して環構造を形成してもよい。

【0078】

前記一般式(2)及び前記一般式(3)において、L²¹、L²²、L²³、L²⁴、L³¹、L³²、L³³、L³⁴、L³⁵及びL³⁶の具体例及び好ましい態様は、前記一般式(1)におけるL¹¹と同様である。

前記一般式(2)及び前記一般式(3)において、R²¹、R²²、R²³、R²⁴、R³¹、R³²、R³³、R³⁴、R³⁵及びR³⁶の具体例及び好ましい態様としては、前記一般式(1)におけるR¹¹と同様である。

前記一般式(2)及び前記一般式(3)において、X⁻は、前記一般式(1)におけるX⁻と同義であり、好ましい態様も同様である。

【0079】

前記一般式(2)においては、R²¹、R²²、R²³及びR²⁴のうち2つ以上が、前記一般式(3)においては、R³¹、R³²、R³³、R³⁴、R³⁵及びR³⁶のうち2つ以上が、それぞれ互いに連結して環構造を形成してもよい。この環構造としては、5～7員環が好ましく、5～6員環がより好ましい。

【0080】

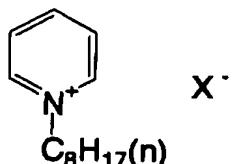
以下、本発明の前記一般式(1)、前記一般式(2)及び前記一般式(3)により表される化合物の具体例(Y1～29)を示すが、本発明はこれらに何ら限

定されるものではない。

【0081】

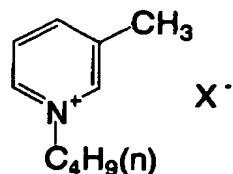
【化22】

(Y1)



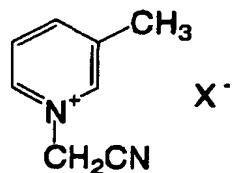
Y1-2 $X=BF_4^-$
Y1-3 $X=N(SO_2CF_3)_2$
Y1-4 $X=PF_6^-$

(Y2)



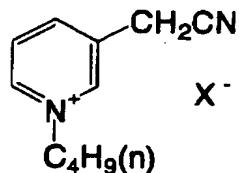
Y2-2 $X=BF_4^-$
Y2-3 $X=N(SO_2CF_3)_2$
Y2-4 $X=CF_3COO^-$
Y2-5 $X=SCN^-$
Y2-6 $X=CF_3SO_3^-$

(Y3)



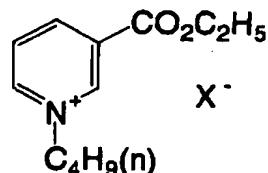
Y3-2 $X=BF_4^-$
Y3-3 $X=N(SO_2CF_3)_2$

(Y4)



Y4-2 $X=BF_4^-$
Y4-3 $X=N(SO_2CF_3)_2$

(Y5)

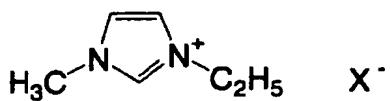


Y5-2 $X=BF_4^-$
Y5-3 $X=N(SO_2CF_3)_2$

【0082】

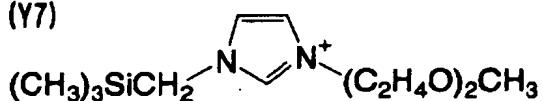
【化23】

(Y6)

 X^-

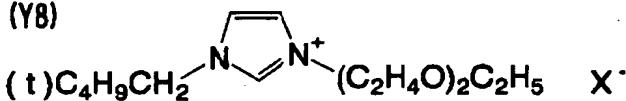
Y6-2 X=BF ₄	Y6-6 X=SCN
Y6-3 X=N(SO ₂ CF ₃) ₂	Y6-7 X=CF ₃ SO ₃
Y6-5 X=CF ₃ COO	

(Y7)

 X^-

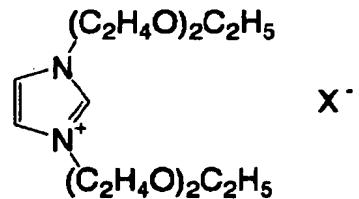
Y7-2 X=BF ₄
Y7-3 X=N(SO ₂ CF ₃) ₂
Y7-4 X=CF ₃ COO
Y7-5 X=SCN

(Y8)

 X^-

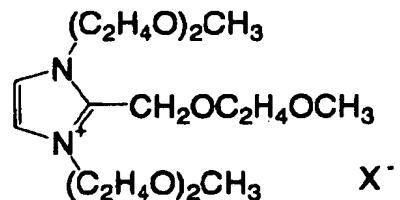
Y8-2 X=BF ₄	Y8-5 X=CF ₃ COO
Y8-3 X=N(SO ₂ CF ₃) ₂	Y8-6 X=SCN
Y8-4 X=PF ₆	Y8-7 X=CF ₃ SO ₃

(Y9)

 X^-

Y9-2 X=BF ₄	Y9-5 X=SCN
Y9-3 X=N(SO ₂ CF ₃) ₂	Y9-6 X=CF ₃ SO ₃
Y9-4 X=CF ₃ COO	

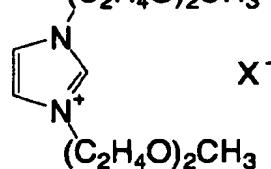
(Y10)

 X^-

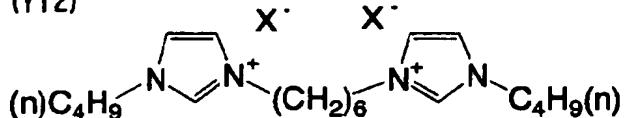
Y10-2 X=BF ₄
Y10-3 X=N(SO ₂ CF ₃) ₂

[0083]

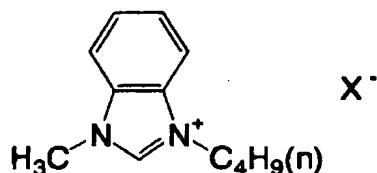
【化24】

(Y11) $(C_2H_4O)_2CH_3$ Y11-2 $X=BF_4^-$
Y11-3 $X=N(SO_2CF_3)_2$

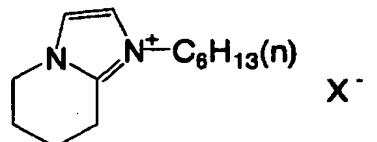
(Y12)

Y12-2 $X=BF_4^-$
Y12-3 $X=N(SO_2CF_3)_2$

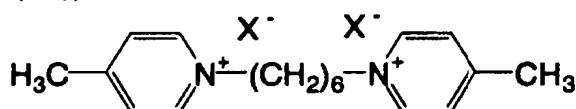
(Y13)

Y13-2 $X=BF_4^-$
Y13-3 $X=N(SO_2CF_3)_2$

(Y14)

Y14-2 $X=BF_4^-$
Y14-3 $X=N(SO_2CF_3)_2$

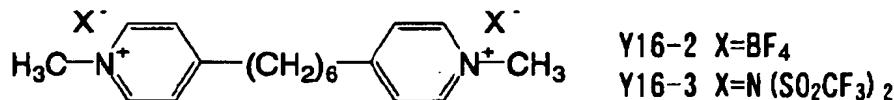
(Y15)

Y15-2 $X=BF_4^-$
Y15-3 $X=N(SO_2CF_3)_2$

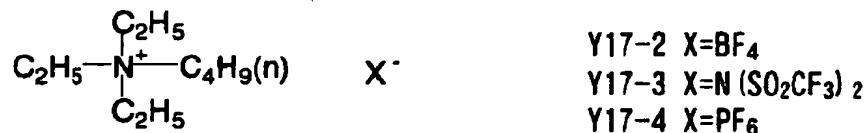
【0084】

【化25】

(Y16)



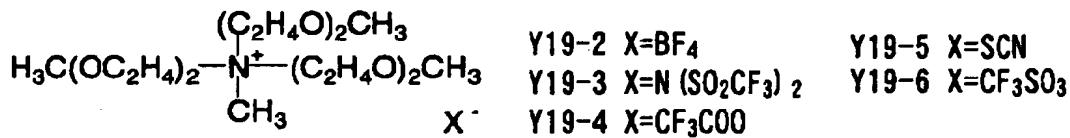
(Y17)



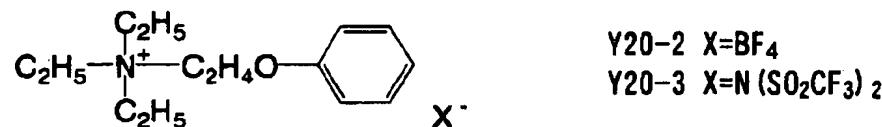
(Y18)



(Y19)



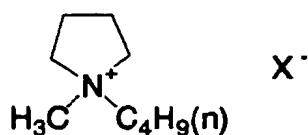
(Y20)



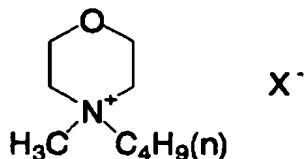
【0085】

【化26】

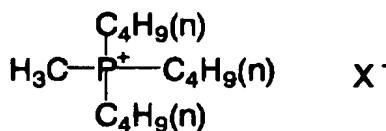
(Y21)

 X^- Y21-2 $\text{X}=\text{BF}_4^-$ Y21-3 $\text{X}=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$

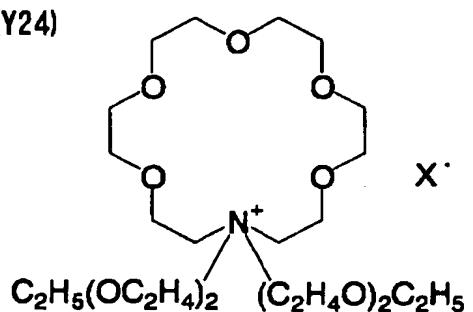
(Y22)

 X^- Y22-2 $\text{X}=\text{BF}_4^-$ Y22-3 $\text{X}=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$

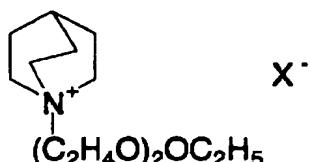
(Y23)

 X^- Y23-2 $\text{X}=\text{BF}_4^-$ Y23-3 $\text{X}=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$

(Y24)

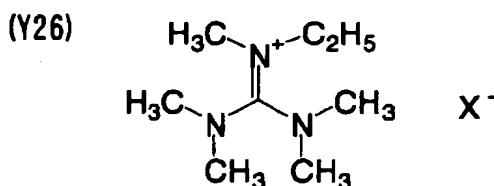
 X^- Y24-2 $\text{X}=\text{BF}_4^-$ Y24-3 $\text{X}=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$

(Y25)

 X^- Y25-2 $\text{X}=\text{BF}_4^-$ Y25-3 $\text{X}=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$

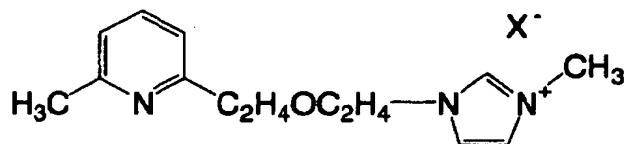
【0086】

【化27】



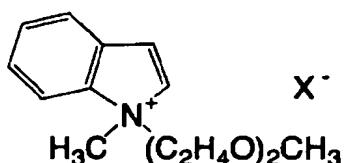
Y26-2 X=BF₄
Y26-3 X=N(SO₂CF₃)₂
Y26-4 X=PF₆

(Y27)



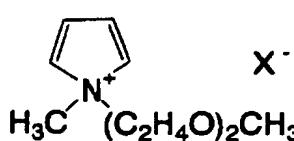
Y27-2 X=N(SO₂CF₃)₂ Y27-5 X=SCN
Y27-3 X=BF₄ Y27-6 X=CF₃SO₃
Y27-4 X=CF₃COO

(Y28)



Y28-2 X=BF₄
Y28-3 X=N(SO₂CF₃)₂

(Y29)



Y29-2 X=BF₄
Y29-3 X=N(SO₂CF₃)₂

【0087】

<ケイ素ポリマー>

ここでは、本発明の電解質組成物に含まれるケイ素ポリマーについて説明する

【0088】

本発明におけるケイ素ポリマーとは、ケイ素原子を含む原子団がポリマー骨格の側鎖に存在しているもの（例えば、ポリ(p-トリメチルシリルスチレン)、

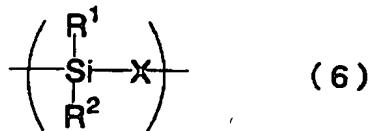
ポリ（1-トリメチルシリル-1-プロピン）等）、あるいはポリマー主鎖中にケイ素原子を含むものである。その中でも、ポリマー主鎖中にケイ素原子を含むものが好ましい。

【0089】

前記ポリマー主鎖中にケイ素を含むポリマーとしては、例えば、下記一般式（6）で表される構造を繰り返し単位として有する、直鎖状、分岐鎖状、環状あるいは多環状のポリマーが好ましく挙げられる。

【0090】

【化28】



【0091】

前記一般式（6）において、 R^1 及び R^2 は、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、又はアリールオキシ基を表す。

前記一般式（6）において、Xは、酸素原子、窒素原子、アルキレン基、フェニレン基、ケイ素原子、金属原子、又はこれらの組み合わせからなる原子団を表す。

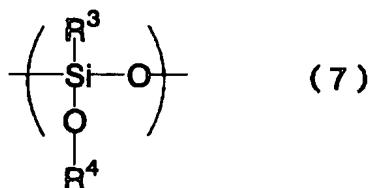
前記Xで表される原子団としては、例えば、ポリシロキサン、ポリシラザン、ポリシリルメチレン、ポリシリルフェニレン、ポリシラン、ポリメタロシロキサン等が挙げられる。その中でも、酸素原子、又は酸素原子とアルキレン基との組み合わせからなる原子団がより好ましく、酸素原子が特に好ましい。

【0092】

前記一般式（6）で表される構造を繰り返し単位として有するポリマーの中でも、下記一般式（7）で表される構造を繰り返し単位として有する、直鎖状、分岐鎖状、環状あるいは多環状のポリマーがより好ましい。

【0093】

【化29】



【0094】

前記一般式(7)において、 R^3 は、アルキル基、アルコキシ基、アリール基又はアリールオキシ基を表す。 R^4 は、アルキル基又はアリール基を表す。

前記 R^3 又は R^4 で表されるアルキル基としては、炭素数1～8のアルキル基が好ましく、炭素数1～4のアルキル基がより好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基等が特に好ましい。

【0095】

前記 R^3 又は R^4 で表されるアリール基としては、炭素数1～10のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基等がより好ましい。

【0096】

前記 R^3 で表されるアルコキシ基としては、炭素数1～8のアルコキシ基が好ましく、炭素数1～4のアルコキシ基がより好ましく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、t-ブトキシ基等が特に好ましい。

【0097】

前記 R^3 で表されるアリールオキシ基としては、炭素数6～20のアリールオキシ基が好ましく、炭素数6～10のアリールオキシ基がより好ましく、例えば、フェノキシ基、p-メチルフェノキシ基、p-メトキシフェノキシ基、ナフトキシ基等が特に好ましい。

【0098】

前記 R^3 又は R^4 で表されるアルキル基、アリール基、及び R^3 で表されるアルコキシ基、アリールオキシ基は、置換基を有していてもよい。前記置換基の具体例としては、以下に挙げるものが好ましい。

例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ

基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、シリル基などが挙げられる。

【0099】

前記ハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が好ましい。

【0100】

前記アルキル基としては、直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基が挙げられ、その中でも、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、t-ブチル基、n-オクチル基、エイコシル基、2-クロロエチル基、2-シアノエチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、4-n-ドデシルシクロヘキシル基などが好ましい。

【0101】

前記アリール基の中でも、例えば、フェニル基、p-トトリル基、ナフチル基、m-クロロフェニル基などが好ましい。

【0102】

前記ヘテロ環基の中でも、5員若しくは6員の置換若しくは無置換の芳香族又は非芳香族のヘテロ環化合物から一個の水素原子を取り除いた一価の基が好ましく、その中でも、例えば、2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基、などがより好ましい。

【0103】

前記アルコキシ基の中でも、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、t-ブトキシ基、n-オクチルオキシ基、2-メトキシエトキシ基、-O(CH₂CH₂O)_nCH₃などがより好ましい。

【0104】

前記シリルオキシ基の中でも、例えば、トリメチルシリルオキシ基、t-ブチルジメチルシリルオキシ基、トリメトキシシリルオキシ基などがより好ましい。

【0105】

前記アシルオキシ基の中でも、例えば、ホルミルオキシ基、アセチルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ステアロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、p-メトキシフェニルカルボニルオキシ基などがより好ましい。

【0106】

前記カルバモイルオキシ基の中でも、例えば、N,N-ジメチルカルバモイルオキシ基、N,N-ジエチルカルバモイルオキシ基、モルホリノカルボニルオキシ基、N,N-ジ-n-オクチルアミノカルボニルオキシ基、N-n-オクチルカルバモイルオキシ基などがより好ましい。

【0107】

前記アルコキシカルボニルオキシ基の中でも、例えば、メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、t-ブトキシカルボニルオキシ基、n-オクチルカルボニルオキシ基などがより好ましい。

【0108】

前記アリールオキシカルボニルオキシ基の中でも、例えば、フェノキシカルボニルオキシ基、p-メトキシフェノキシカルボニルオキシ基、p-n-ヘキサデシルオキシフェノキシカルボニルオキシ基などがより好ましい。

【0109】

前記アミノ基の中でも、例えば、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、アニリノ基、N-メチルーアニリノ基、ジフェニルアミノ基などが好ましい。

【0110】

前記アシルアミノ基の中でも、例えば、ホルミルアミノ基、アセチルアミノ基、ピバロイルアミノ基、ラウロイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、3,4,5-トリ-n-オクチルオキシフェニルカルボニルアミノ基などがより好ましい。

【0111】

前記アミノカルボニルアミノ基の中でも、例えば、カルバモイルアミノ基、N

, N-ジメチルアミノカルボニルアミノ基、N, N-ジエチルアミノカルボニルアミノ基、モルホリノカルボニルアミノ基などがより好ましい。

【0112】

前記アルコキシカルボニルアミノ基の中でも、例えば、メトキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、t-ブトキシカルボニルアミノ基、n-オクタデシルオキシカルボニルアミノ基、N-メチルメトキシカルボニルアミノ基などがより好ましい。

【0113】

前記アリールオキシカルボニルアミノ基の中でも、例えば、フェノキシカルボニルアミノ基、p-クロロフェノキシカルボニルアミノ基、m-n-オクチルオキシフェノキシカルボニルアミノ基などがより好ましい。

【0114】

前記スルファモイルアミノ基の中でも、例えば、スルファモイルアミノ基、N, N-ジメチルアミノスルホニルアミノ基、N-n-オクチルアミノスルホニルアミノ基などがより好ましい。

【0115】

前記アルキル及びアリールスルホニルアミノ基の中でも、例えば、メチルスルホニルアミノ基、ブチルスルホニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ基、2, 3, 5-トリクロロフェニルスルホニルアミノ基、p-メチルフェニルスルホニルアミノ基などがより好ましい。

【0116】

前記アルキルチオ基の中でも、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、n-ヘキサデシルチオ基などがより好ましい。

【0117】

前記アリールチオ基としては、例えば、フェニルチオ基、p-クロロフェニルチオ基、m-メトキシフェニルチオ基などがより好ましい。

【0118】

前記ヘテロ環チオ基の中でも、炭素数2~30の置換又は無置換のヘテロ環チオ基が好ましく、例えば、2-ベンゾチアソリルチオ基、1-フェニルテトラゾ

ールー5-イルチオ基などがより好ましい。

【0119】

前記スルファモイル基の中でも、例えば、N-エチルスルファモイル基、N-(3-ドデシルオキシプロピル)スルファモイル基、N,N-ジメチルスルファモイル基、N-アセチルスルファモイル基、N-ベンゾイルスルファモイル基、N-(N'-フェニルカルバモイル)スルファモイル基などがより好ましい。

【0120】

前記アルキル及びアリールスルフィニル基の中でも、例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、p-メチルフェニルスルフィニル基などがより好ましい。

【0121】

前記アルキル及びアリールスルホニル基の中でも、例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、フェニルスルホニル基、p-メチルフェニルスルホニル基、などがより好ましい。

【0122】

前記アシル基の中でも、例えば、アセチル基、ピバロイル基、2-クロロアセチル基、ステアロイル基、ベンゾイル基、p-n-オクチルオキシフェニルカルボニル基などがより好ましい。

【0123】

前記アリールオキシカルボニル基の中でも、例えば、フェノキシカルボニル基、o-クロロフェノキシカルボニル基、m-ニトロフェノキシカルボニル基、p-t-ブチルフェノキシカルボニル基などがより好ましい。

【0124】

前記アルコキシカルボニル基の中でも、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、n-オクタデシルオキシカルボニル基などが好ましい。

【0125】

前記カルバモイル基の中でも、例えば、カルバモイル基、N-メチルカルバモイル基、N,N-ジメチルカルバモイル基、N,N-ジ-n-オクチルカルバモ

イル基、N-(メチルスルホニル)カルバモイル基などが好ましい。

【0126】

前記シリル基の中でも、炭素数3～30の置換又は無置換のシリル基が好ましく、例えば、トリメチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、などがより好ましい。

【0127】

前記一般式(7)において、R³としてはアルコキシ基がより好ましい。また、R³及びOR⁴の少なくとも一方が、アルコキシカルボニル基を置換基として有するのが、さらに好ましい。

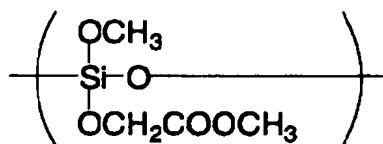
【0128】

以下、本発明におけるケイ素ポリマー、前記一般式(6)又は前記一般式(7)で表される構造を繰り返し単位として有するケイ素ポリマーの具体例(A-1～15)を示すが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

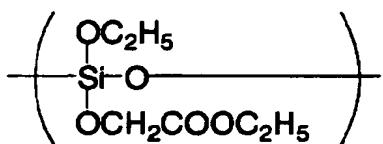
【0129】

【化30】

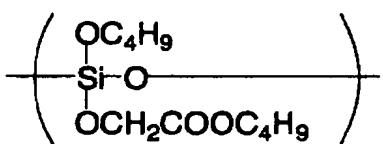
A-1



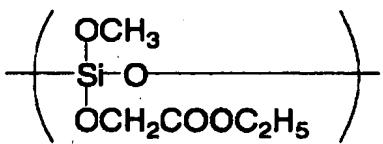
A-2



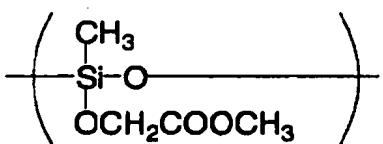
A-3



A-4



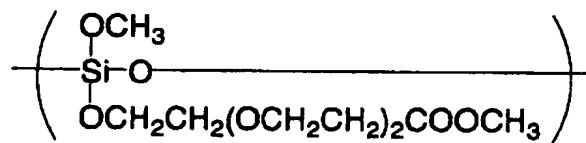
A-5



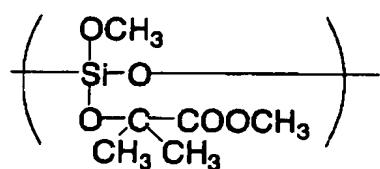
【0130】

【化31】

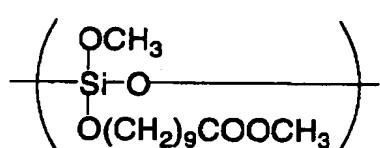
A-6



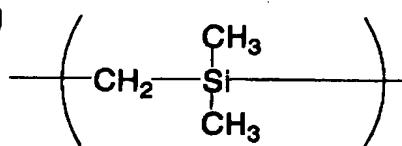
A-7



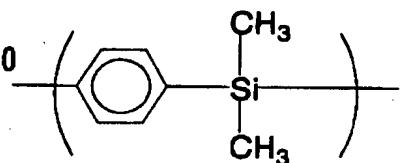
A-8



A-9

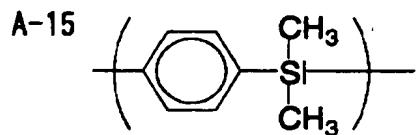
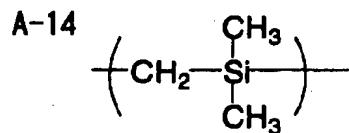
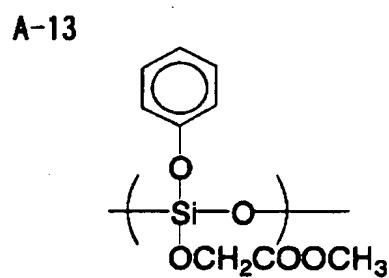
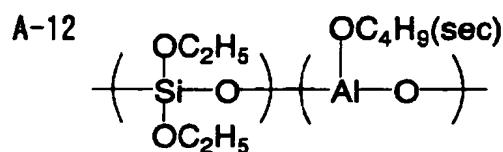
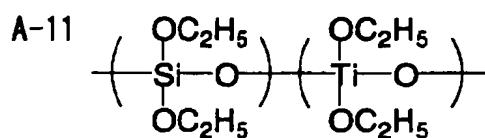


A-10



【0131】

【化32】

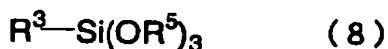


【0132】

前記一般式（7）で表される構造を繰り返し単位として有するケイ素ポリマーは、下記一般式（8）で表される化合物と、水酸基を有するカルボン酸とを反応させてなることが好ましい。

【0133】

【化33】



【0134】

前記一般式(8)において、 R^3 は、前記一般式(7)における R^3 と同義である。 R^5 は、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を表す。

R^5 で表されるアルキル基は、それぞれ同じであってもよく異なっていてよい。 R^5 で表されるアルキル基としては、前記一般式(7)において R^4 で表されるアルキル基と同義である。

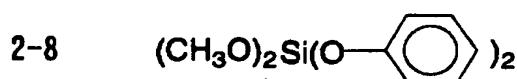
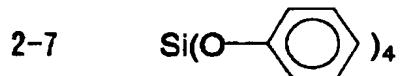
R^5 で表されるアリール基は、それぞれ同じであってもよく異なっていてよい。 R^5 で表されるアリール基としては、前記一般式(7)において R^4 で表されるアリール基と同義である。

【0135】

以下、前記一般式(8)で表される化合物の具体例(2-1~8)を示すが、本発明は、これらに何ら限定されるものではない。

【0136】

【化34】

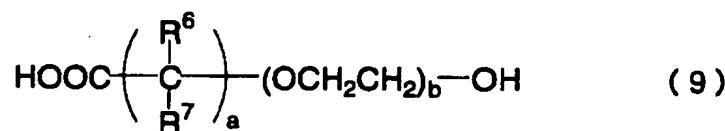


【0137】

前記水酸基を有するカルボン酸としては、下記一般式(9)で表される化合物が好ましい。

【0138】

【化35】



【0139】

前記一般式(9)において、 R^6 、 R^7 は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。 R^6 、 R^7 で表されるアルキル基は、前記一般式(7)において R^3 で表されるアルキル基と同義である。

前記 R^6 、 R^7 の中でも、水素原子が好ましい。

【0140】

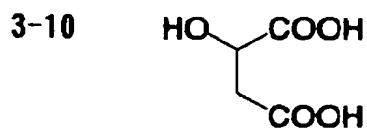
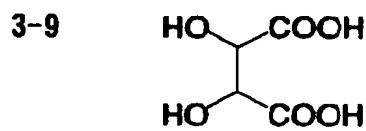
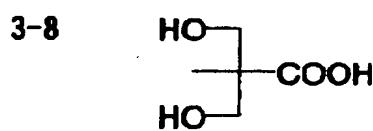
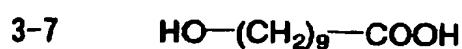
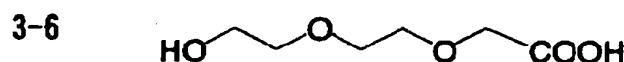
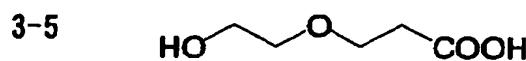
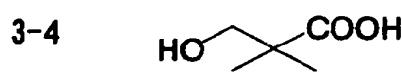
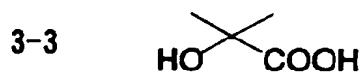
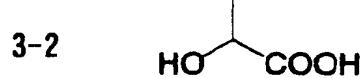
前記一般式(9)において、 a は、1～5の整数を表し、 b は、0～30の整数を表す。 a が2以上のとき、 R^6 、 R^7 は、互いに同一でもよく、異なっていてもよい。

【0141】

以下、本発明における前記水酸基を有するカルボン酸、及び前記一般式(9)で表される化合物の具体例(3-1～10)を示すが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

【0142】

【化36】



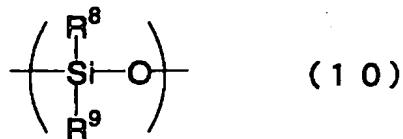
【0143】

また、本発明において、前記一般式（7）で表される繰り返し単位を有するケ

イ素ポリマーは、下記一般式(10)で表される構造を繰り返し単位として有するケイ素ポリマーと、アルコール化合物とを反応させてなるのが好ましく、前記アルコール化合物が、アルコキシカルボニル基を有するアルコール化合物であるのがより好ましい。

【0144】

【化37】



【0145】

前記一般式(10)において、R⁸は、前記一般式(7)におけるR³と同義である。即ち、アルキル基、アルコキシ基、アリール基又はアリールオキシ基を表す。R⁹は、アルコキシ基を表す。

R⁸及びR⁹で表されるアルコキシ基は、前記一般式(7)においてR³で表されるアルコキシ基と同義である。

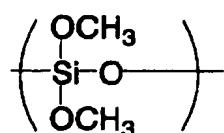
【0146】

以下、前記一般式(10)で表される構造を繰り返し単位として有するケイ素ポリマーの具体例(4-1~4)を示すが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

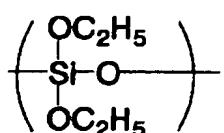
【0147】

【化38】

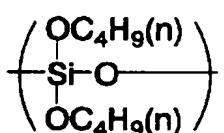
4-1



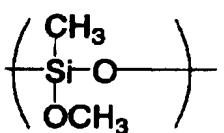
4-2



4-3



4-4

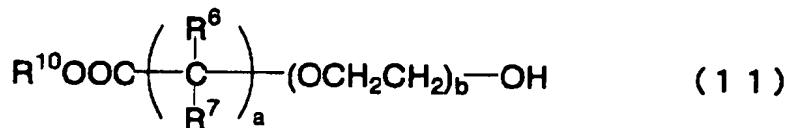


【0148】

前記アルコキシカルボニル基を有するアルコール化合物としては、下記一般式(11)で表される化合物がより好ましい。

【0149】

【化39】



【0150】

前記一般式(11)において、 R^6 、 R^7 、 a 及び b は、前記一般式(9)における R^6 、 R^7 、 a 及び b と同義である。 R^{10} は、前記一般式(8)における R^5 と同義であり、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリル基を表す。

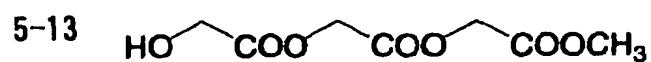
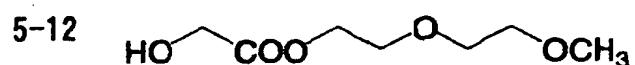
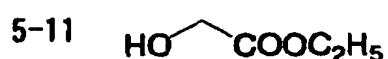
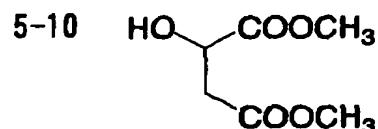
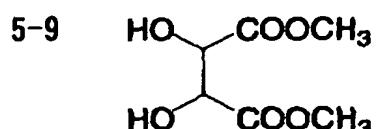
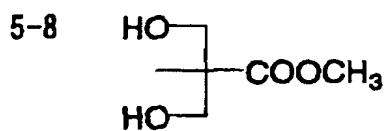
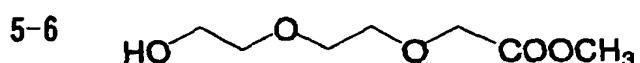
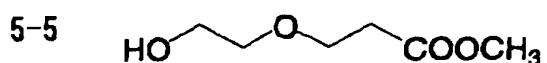
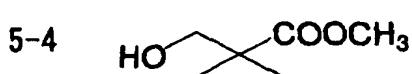
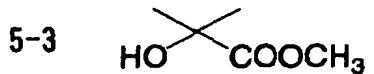
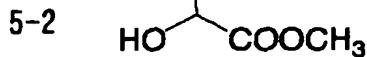
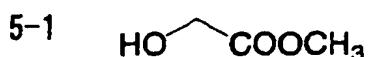
R^{10} で表されるアルキル基及びアリール基は、前記一般式（7）において R^3 で表されるアルキル基及びアリール基と同義である。

【0151】

以下、本発明における前記アルコール化合物の具体例（5-1～13）を示すが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

【0152】

【化40】



【0153】

<電解質組成物の製造>

前記一般式(8)で表される化合物と、前記水酸基を有するカルボン酸との反

応（以下、「反応A」と称する場合がある。）及び、前記一般式（10）で表される構造を繰り返し単位として有するケイ素ポリマーと、前記アルコール化合物との反応（以下、「反応B」と称する場合がある。）は、溶媒存在下、あるいは無溶媒下のいずれで行ってもよいが、溶媒を用いない、即ち、無溶媒下で行うのが好ましい。

【0154】

前記反応A及び反応Bにおける反応温度としては、室温以上、反応混合物の還流開始温度以下が好ましい。

前記反応A及び反応Bにおける反応時間としては、30分から7日が好ましく、1時間から2日がより好ましい。

前記反応温度及び反応時間は、反応速度を調整するため、これに限定されることはない。

【0155】

前記反応A及び反応Bにおいて、反応後、反応生成物から揮発成分を留去するのが好ましい。揮発成分の留去は、加熱減圧下で行うことが好ましく、100°C / 5 mmHg (667 Pa) の条件下で、反応生成物の重量減少率が50%以下になるまで留去しておくことが好ましく、30%以下になるまで留去しておくことがより好ましい。

【0156】

本発明の電解質組成物の製造において、前記一般式（7）で表される構造を繰り返し単位として有するケイ素ポリマーを調製する工程（前記反応A、又は反応B）と、該ケイ素ポリマーに、前記溶融塩、及び周期律表第1（Ia）族又は第2（IIa）族に属する金属イオンの塩を添加する工程とは、同時にあってもよく、ケイ素ポリマーを調製後に溶融塩及び金属イオンの塩を添加するのもよい。

即ち、ケイ素ポリマーの調製（前記反応A又は反応B）を、溶融塩及び周期律表第1（Ia）族又は第2（IIa）族に属する金属イオンの塩の存在下で行ってもよく、調製されたケイ素ポリマーに前記溶融塩及び金属イオンの塩を後から添加してもよい。

【0157】

前記ケイ素ポリマーを調製する工程である反応Aにおいて、前記一般式(8)で表される化合物(A¹)と、前記水酸基を有するカルボン酸(A²)との比率としては、A²/A¹が0.1~n(モル比)(nは、前記一般式(1)におけるnと同義である。)であるのが好ましく、0.2~2であるのがより好ましく、0.5~1であるのがさらに好ましい。

【0158】

前記ケイ素ポリマーを調製する工程である反応Bにおいて、前記アルコール化合物(B¹)は、前記一般式(10)で表される構造を繰り返し単位として有するケイ素ポリマー(B²)に対し、1質量%~300質量%が好ましく、10質量%~200質量%がより好ましく、30質量%~150質量%がさらに好ましい。

【0159】

本発明の電解質組成物は、最大で、この化合物と同質量まで溶媒を使用することができますが、保存安定性の観点から、溶媒を用いないのが好ましい。

本発明の電解質組成物は、加熱溶解する方法、あるいは必要に応じて減圧して電極上に浸透させる方法、低沸点溶媒(メタノール、アセトニトリル、塩化メチレン等)等を用いて電極上に浸透させ、その後溶媒を加熱により除去する方法等により、電池に組み込むことが可能である。

【0160】

本発明の電解質組成物に使用する溶媒としては、粘度が低くイオン易動度を向上させたり、又は誘電率が高く、有効キャリアー濃度を向上させたりして、優れたイオン伝導性を発現できる化合物であることが望好ましい。

このような溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート化合物、3-メチル-2-オキサソリジノンなどの複素環化合物、ジオキサン、ジエチルエーテルなどのエーテル化合物、エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールジアルキルエーテルなどの鎖状エーテル類、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチ

レングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテルなどのアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール類、アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル化合物、カルボン酸エステル、リン酸エステル、ホスホン酸エステル等のエステル類、ジメチルスルフォキシド、スルフォランなど非プロトン極性物質、などが好適に挙げられる。

その中でも、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート化合物、3-メチル-2-オキサゾリジノンなどの複素環化合物、アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル化合物、エステル類が特に好ましい。

これらは、一種単独で用いても2種以上を併用してもよい。

【0161】

前記好ましい溶媒の性質としては、耐揮発性による耐久性向上の観点から、常圧(1気圧)における沸点が200°C以上であることが好ましく、250°C以上であることがより好ましく、270°C以上であることがさらに好ましい。

【0162】

<周期律表第1族又は第2族に属する金属イオンの塩>

ここでは、本発明の電解質組成物に含まれる周期律表第1(Ia)族又は第2(IIa)族に属する金属イオンの塩について説明する。

【0163】

本発明の電解質組成物に含まれる周期律表第1(Ia)族又は第2(IIa)族に属する金属イオンとしては、リチウム、ナトリウム、カリウムのイオンが好ましく、代表的な金属イオンの塩としては、LiCF₃SO₃、LiPF₆、LiClO₄、LiI、LiBF₄、LiCF₃CO₂、LiSCN、LiN(SO₂CF₃)₂、NaI、NaCF₃SO₃、NaClO₄、NaBF₄、NaAsF₆、KCF₃SO₃、KSCN、KPF₆、KCLO₄、KAsF₆などが挙げられる。

前記金属イオンの塩の具体例の中でも、上記Li塩がより好ましい。

【0164】

前記金属イオンの塩は、一種単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。

本発明の電解質組成物に含まれる、前記金属イオンの塩の濃度（添加量）としては、前記溶融塩に対して、1質量%～300質量%が好ましく、3質量%～200質量%がより好ましい。

【0165】

本発明の電解質組成物に含まれる、前記ケイ素ポリマーとしては、前記溶融塩に対して、3質量%～300質量%が好ましく、5質量%～200質量%がより好ましい。

【0166】

＜分子内に少なくとも二つ以上の求核性基を有する化合物＞

本発明の電解質組成物は、さらに分子内に少なくとも2つ以上の求核性基を有する化合物（以下「求核剤」と称する場合がある。）と反応させることにより架橋し、固体化させて使用することができる。

液漏れや揮発を防止する観点から、電解質組成物を固体化させて使用するのが好ましい。

【0167】

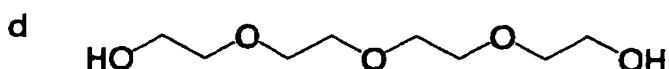
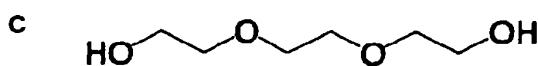
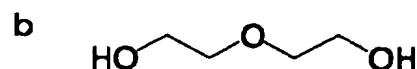
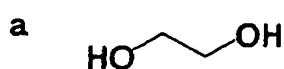
前記少なくとも2つ以上の求核性基を有する化合物における求核性基としては、水酸基、アミノ基、メルカプト基、スルフィド基、スルフィノ基、又はスルフィナト基が好ましく、その中でも、水酸基が特に好ましい。

【0168】

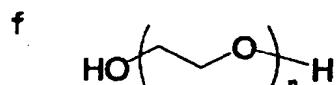
前記分子内に少なくとも2つ以上の求核性基を有する化合物の具体例（a～j）を以下に示すが、本発明は、これらに何ら限定されるものではない。

【0169】

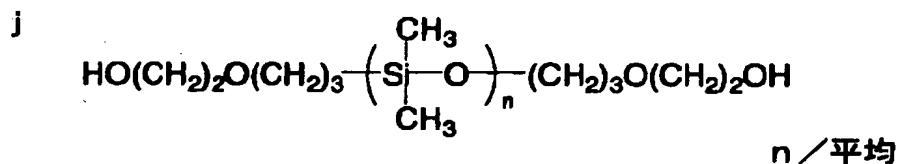
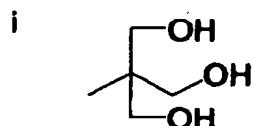
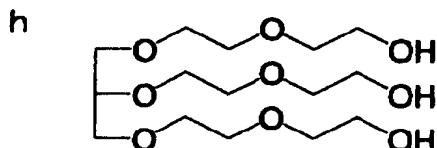
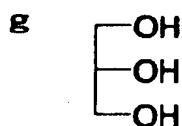
【化41】



平均重量 400



平均重量 600



【0170】

前記分子内に少なくとも2つ以上の求核性基を有する化合物の添加量としては、電解質組成物全体に対して、0.1質量%以上70質量%以下で用いるのが好ましく、0.3質量%以上50質量%以下で用いるのがより好ましく、0.5質量%以上30質量%以下で用いるのがさらに好ましい。

【0171】

前記化合物を添加した際の反応温度としては、0℃以上150℃以下が好ましく、10℃以上100℃以下がより好ましい。

前記化合物を添加した際の反応時間としては、5分から2日が好ましく、10分から1日がより好ましい。

前記反応温度及び反応時間は、反応速度を調整するためこれに限定されることはない。

【0172】

本発明の電解質組成物は、ポリマー添加、オイルゲル化剤添加、多官能モノマー類を含む重合、ポリマーの架橋反応等の手法により、ゲル化（固体化）させて使用することもできる。

前記ポリマー添加によりゲル化させる場合は、“Polymer Electrolyte Reviews-1及び2”(J. R. MacCallumとC. A. Vincentの共編、ELSEVIER APPLIED SCIENCE)に記載された化合物を使用することができるが、特にポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンオキサイド、ポリシロキサンなどが好適に用いられる。

【0173】

前記オイルゲル化剤添加によりゲル化させる場合は、工業科学雑誌(J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec.), 46, 779 (1943), J. Am. Chem. Soc., 111, 5542 (1989), J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1993, 390, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 35, 1949 (1996), Chem. Lett., 1996, 885, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1997, 545に記載されている化合物を好適に用いることができるが、分子構造中にアミド構造を有する化合物がより好ましい。

【0174】

(非水電解質二次電池)

ここでは、本発明の非水電解質二次電池について説明する。

<正極活物質>

本発明の電解質組成物を二次電池に用いる場合、正極活物質としては、可逆的にリチウムイオンを挿入・放出できる遷移金属酸化物を用いることができるが、リチウム含有遷移金属酸化物を用いるのが好ましい。

本発明において、正極活物質として好ましく用いられるリチウム含有遷移金属酸化物としては、リチウム含有Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Wを含む酸化物等が好適に挙げられる。

またリチウム以外のアルカリ金属（周期律表の第1（Ia）族、第2（IIa）族の元素）、及び／又はAl、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P、Bなどを混合してもよい。混合量としては、遷移金属に対して0～30mol%が好ましい。

【0175】

前記正極活物質として好ましく用いられるリチウム含有遷移金属酸化物の中でも、リチウム化合物／遷移金属化合物（ここで遷移金属とは、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo、Wから選ばれる少なくとも1種のことをいう。）の合計のモル比が0.3～2.2になるように混合して合成されたものが、より好ましい。

【0176】

さらに、前記リチウム化合物／遷移金属化合物の中でも、 $\text{Li}_g\text{M}^3\text{O}_2$ (M^3 はCo、Ni、Fe、及びMnから選択される1種以上の元素を表す。gは、0～1.2を表す。) を含む材料、又は $\text{Li}_h\text{M}^4_2\text{O}$ (M^4 はMnを表す。hは、0～2を表す。) で表されるスピネル構造を有する材料が特に好ましい。

前記 M^3 、 M^4 としては、遷移金属以外にAl、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P、Bなどを混合してもよい。混合量は遷移金属に対して0～30mol%が好ましい。

【0177】

前記 $\text{Li}_g\text{M}^3\text{O}_2$ を含む材料、 $\text{Li}_h\text{M}^4_2\text{O}$ で表されるスピネル構造を有する材料の中でも、 Li_gCoO_2 、 Li_gNiO_2 、 Li_gMnO_2 、 $\text{Li}_g\text{Co}_j\text{Ni}_{1-j}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_h\text{Mn}_2\text{O}_4$ （ここでgは0.02～1.2を表す。jは0.1～0.9を表す。hは0～2を表す。）が特に好ましい。

ここで、前記g値及びh値は、充放電開始前の値であり、充放電により増減する値である。

【0178】

前記正極活物質は、リチウム化合物と遷移金属化合物を混合、焼成する方法や溶液反応により合成することができるが、特に焼成法が好ましい。

本発明で用いられる前記焼成法において、焼成温度としては、前記混合された化合物の一部が分解、溶融する温度であればよく、例えば、250～2000℃が好ましく、350～1500℃がより好ましい。また焼成に際しては、250～900℃で仮焼することが好ましい。

前記焼成法において、焼成時間としては、1～72時間が好ましく、2～20時間がより好ましい。

また、原料の混合法としては、乾式でも湿式でもよい。また、焼成後に200～900℃でアニールしてもよい。

【0179】

前記焼成法において、焼成ガス雰囲気は特に限定されず、酸化雰囲気、還元雰囲気いずれも用いることができる。例えば、空気、酸素濃度を任意の割合に調製したガス、水素、一酸化炭素、窒素、アルゴン、ヘリウム、クリプトン、キセノン、二酸化炭素等が挙げられる。

【0180】

本発明の非水電解質二次電池において、用いられる前記正極活物質の平均粒子サイズは特に限定されないが、0.1～50μmが好ましい。比表面積としては特に限定されないが、BET法で0.01～50m²/gであるのが好ましい。

また、正極活物質5gを蒸留水100mlに溶かした時の上澄み液のpHとしては、7以上12以下が好ましい。

【0181】

前記正極活性物質を所定の粒子サイズにするには、良く知られた粉碎機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、振動ボールミル、振動ミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などが用いられる。

前記焼成法によって得られた正極活物質は、水、酸性水溶液、アルカリ性水溶

液、有機溶剤にて洗浄した後使用してもよい。

【0182】

<負極活物質>

本発明の非水電解質二次電池において、負極活物質の一つとしては、リチウムの吸蔵放出が可能な炭素質材料が好適に挙げられる。

前記炭素質材料とは、実質的に炭素からなる材料である。例えば、石油ピッチ、天然黒鉛、気相成長黒鉛等の人造黒鉛、及びPAN系の樹脂やフルフリルアルコール樹脂等の各種の合成樹脂を焼成した炭素質材料を挙げることができる。

さらに、PAN系炭素纖維、セルロース系炭素纖維、ピッチ系炭素纖維、気相成長炭素纖維、脱水PVA系炭素纖維、リグニン炭素纖維、ガラス状炭素纖維、活性炭素纖維等の各種炭素纖維類、メソフェーズ微小球体、グラファイトウイスカー、平板状の黒鉛等を挙げることもできる。

【0183】

これらの炭素質材料は、黒鉛化の程度により難黒鉛化炭素材料と黒鉛系炭素材料に分けることもできる。また炭素質材料は、特開昭62-22066号公報、特開平2-6856号公報、同3-45473号公報に記載される面間隔や密度、結晶子の大きさを有することが好ましい。

炭素質材料は、単一の材料である必要はなく、特開平5-90844号公報記載の天然黒鉛と人造黒鉛の混合物、特開平6-4516号公報記載の被覆層を有する黒鉛等を用いることもできる。

【0184】

本発明の非水電解質二次電池において、用いられるもう一つの負極活物質としては、酸化物、及び／又はカルコゲナイトが好適に挙げられる。

【0185】

その中でも、特に非晶質酸化物、及び／又はカルコゲナイトが好ましい。

ここで言う非晶質とは、CuK α 線を用いたX線回折法で、2θ値で20°～40°の領域に頂点を有するブロードな散乱帯を有するものを意味し、結晶性の回折線を有してもよい。

2θ値で40°以上70°以下に見られる結晶性の回折線の内最も強い強度が

、 2θ 値で 20° 以上 40° 以下に見られるブロードな散乱帯の頂点の回折線強度の 100 倍以下であるのが好ましく、5 倍以下であるのがより好ましく、結晶性の回折線を有さないことが特に好ましい。

【0186】

前記非晶質酸化物、及び／又はカルコゲナイトの中でも、半金属元素の非晶質酸化物、及び／又はカルコゲナイトがより好ましく、周期律表第 13 (IIIB) 族～15 (VB) 族の元素、Al、Ga、Si、Sn、Ge、Pb、Sb、Bi の一種単独あるいはそれらの 2 種以上の組み合わせからなる酸化物、及びカルコゲナイトが特に好ましい。

【0187】

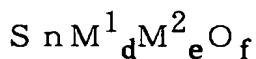
前記好ましい非晶質酸化物及び／又はカルコゲナイトとしては、例えば、 Ga_2O_3 、 SiO 、 GeO 、 SnO 、 SnO_2 、 PbO 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 、 Pb_2O_4 、 Pb_3O_4 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_5 、 Bi_2O_3 、 Bi_2O_4 、 SnSiO_3 、 GeS 、 SnS 、 SnS_2 、 PbS 、 PbS_2 、 Sb_2S_3 、 Sb_2S_5 、 SnSiS_3 などが好ましい。また、これらは、酸化リチウムとの複合酸化物、例えば、 Li_2SnO_2 であってもよい。

【0188】

本発明の非水電解質二次電池に用いられる負極活性物質としては、前記好ましい非晶質酸化物及び／又はカルコゲナイトの中でも、Sn、Si、Geを中心とする非晶質酸化物がさらに好ましく、その中でも下記一般式 (12) で表される化合物が特に好ましい。

【0189】

一般式 (12)



【0190】

前記一般式 (12) において、 M^1 は、Al、B、P、Ge から選択される少なくとも一種以上の元素を表す。 M^2 は、周期律表第 1 (Ia) 族元素、第 2 (I Ia) 族元素、第 3 (IIIa) 族元素、ハロゲン元素から選択される少なくとも一種以上の元素を表す。 d は 0.2 以上 2 以下の数を表し、 e は 0.01 以上 1 以

下の数を表し、 $0.2 < d + e < 2$ の関係にある。f は 1 以上 6 以下の数を表す。で示される非晶質酸化物であることが好ましい。

【0191】

以下に、Sn を主体とする非晶質酸化物の具体例 (C-1 ~ 18) を示すが、本発明は、これらに何ら限定されるものではない。

【0192】

- C-1 SnSiO₃
- C-2 Sn_{0.8}A_{1.0}_{0.2}B_{0.3}P_{0.2}S_i_{0.5}O_{3.6}
- C-3 SnA_{1.0}_{0.4}B_{0.5}C_s_{0.1}P_{0.5}O_{3.65}
- C-4 SnA_{1.0}_{0.4}B_{0.5}Mg_{0.1}P_{0.5}O_{3.7}
- C-5 SnA_{1.0}_{0.4}B_{0.4}B_a_{0.08}P_{0.4}O_{3.28}
- C-6 SnA_{1.0}_{0.4}B_{0.5}B_a_{0.08}Mg_{0.08}P_{0.3}O_{3.26}
- C-7 SnA_{1.0}_{0.1}B_{0.2}C_a_{0.1}P_{0.1}S_i_{0.5}O_{3.1}
- C-8 SnA_{1.0}_{0.2}B_{0.4}S_i_{0.4}O_{2.7}
- C-9 SnA_{1.0}_{0.2}B_{0.1}Mg_{0.1}P_{0.1}S_i_{0.5}O_{2.6}
- C-10 SnA_{1.0}_{0.3}B_{0.4}P_{0.2}S_i_{0.5}O_{3.55}
- C-11 SnA_{1.0}_{0.3}B_{0.4}P_{0.5}S_i_{0.5}O_{4.3}
- C-12 SnA_{1.0}_{0.1}B_{0.1}P_{0.3}S_i_{0.6}O_{3.25}
- C-13 SnA_{1.0}_{0.1}B_{0.1}B_a_{0.2}P_{0.1}S_i_{0.6}O_{2.95}
- C-14 SnA_{1.0}_{0.1}B_{0.1}C_a_{0.2}P_{0.1}S_i_{0.6}O_{2.95}
- C-15 SnA_{1.0}_{0.4}B_{0.2}Mg_{0.1}S_i_{0.6}O_{3.2}
- C-16 SnA_{1.0}_{0.1}B_{0.3}P_{0.1}S_i_{0.5}O_{3.05}
- C-17 SnB_{0.1}K_{0.5}P_{0.1}S_i_{0.5}O_{3.65}
- C-18 SnB_{0.5}F_{0.1}Mg_{0.1}P_{0.5}O_{3.05}

【0193】

本発明の非晶質酸化物、及び／又はカルコゲナイトの合成法としては、焼成法、溶液法のいずれの方法も採用することができるが、焼成法がより好ましい。

前記焼成法では、それぞれ対応する元素の酸化物、カルコゲナイトあるいは化合物をよく混合した後、焼成して非晶質酸化物及び／又はカルコゲナイトを得る

のが好ましい。

【0194】

前記焼成法における焼成温度としては、500℃以上1500℃以下が好ましく、焼成時間としては、1時間以上100時間以下であることが好ましい。

【0195】

前記焼成法において、焼成後の降温は焼成炉中で冷却してもよく、また焼成炉外に取り出して、例えば水中に投入して冷却してもよい。またセラミックスプロセッシング（技報堂出版1987）217頁記載のgun法・Hammer-Anvil法・snap法・ガスアトマイズ法・プラズマスプレー法・遠心急冷法・melt drag法などの超急速冷法を用いることもできる。

またニューガラスハンドブック（丸善1991）172頁記載の单ローラー法、双ローラ法を用いて冷却してもよい。焼成中に溶融する材料の場合には、焼成中に原料を供給しつつ焼成物を連続的に取り出してもよい。焼成中に溶融する材料の場合には融液を攪拌することが好ましい。

【0196】

前記焼成法における焼成ガス雰囲気は、酸素含有率が5体積%以下の雰囲気が好ましく、不活性ガス雰囲気がより好ましい。前記不活性ガスとしては、例えば窒素、アルゴン、ヘリウム、クリプトン、キセノン等が好適に挙げられる。その中でも、純アルゴンが特に好ましい。

【0197】

本発明の非水電解質二次電池において、用いられる前記負極活物質の平均粒子サイズは、0.1～60μmが好ましい。所定の粒子サイズにするには、よく知られた粉碎機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などが好適に用いられる。

粉碎時には水、あるいはメタノール等の有機溶媒を共存させた湿式粉碎も必要に応じて行うことができる。所望の粒径とするためには分級を行うことが好ましい。分級方法としては特に限定はなく、篩、風力分級機などを必要に応じて用いることができる。分級は乾式、湿式ともに用いることができる。

【0198】

前記焼成法により得られた化合物の化学式は、測定方法として誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析法、簡便法として、焼成前後の粉体の質量差から算出できる。

【0199】

本発明のSn、Si、Geを中心とする非晶質酸化物負極活物質に併せて用いることができる負極活物質としては、リチウムイオン又はリチウム金属を吸蔵・放出できる炭素材料や、リチウム、リチウム合金、リチウムと合金可能な金属が好適に挙げられる。

【0200】

<電極合剤>

本発明の電極合剤としては、導電剤、結着剤やフィラーなどの他に、前記一般式（6）で表される構造を繰り返し単位として有するポリマーネットワーク、リチウム塩、非プロトン性有機溶媒等が添加される。

【0201】

前記導電剤は、構成された二次電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何を用いてもよい。通常、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛など）、人工黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッテンブラック、炭素纖維や金属粉（銅、ニッケル、アルミニウム、銀（特開昭63-148, 554号に記載）等）、金属纖維あるいはポリフェニレン誘導体（特開昭59-20, 971号に記載）などの導電性材料を1種又はこれらの混合物として含ませることができる。その中でも、黒鉛とアセチレンブラックの併用がとくに好ましい。

前記導電剤の添加量としては、1～50質量%が好ましく、2～30質量%がより好ましい。カーボンや黒鉛の場合は、2～15質量%が特に好ましい。

【0202】

本発明では電極合剤を保持するための結着剤を用いる。

前記結着剤としては、多糖類、熱可塑性樹脂及びゴム弾性を有するポリマーなどが挙げられ、その中でも、例えば、でんぶん、カルボキシメチルセルロース、

セルロース、ジアセチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、アルギン酸ナトリウム、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルフェノール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロイドン、ポリアクリロニトリル、ポリアクリルアミド、ポリヒドロキシ(メタ)アクリレート、スチレン-マレイン酸共重合体等の水溶性ポリマー、ポリビニルクロリド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフロライド-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー(E PDM)、スルホン化E PDM、ポリビニルアセタール樹脂、メチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等の(メタ)アクリル酸エステルを含有する(メタ)アクリル酸エステル共重合体、(メタ)アクリル酸エステル-アクリロニトリル共重合体、ビニルアセテート等のビニルエステルを含有するポリビニルエステル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ネオプレンゴム、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシド、ポリエステルポリウレタン樹脂、ポリエーテルポリウレタン樹脂、ポリカーボネートポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等のエマルジョン(ラテックス)あるいはサスペンションが好ましく、ポリアクリル酸エステル系のラテックス、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンが、より好ましい。

【0203】

前記接着剤は、一種単独又は二種以上を混合して用いることができる。接着剤の添加量が少ないと、電極合剤の保持力・凝集力が弱くなる。多すぎると電極体積が増加し電極単位体積あるいは単位質量あたりの容量が減少する。このような理由で接着剤の添加量は1~30質量%が好ましく、2~10質量%がより好ましい。

【0204】

前記フィラーは、本発明の二次電池において、化学変化を起こさない纖維状材

料であれば何でも用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの纖維が用いられる。

フィラーの添加量は特に限定されないが、0～30質量%が好ましい。

【0205】

<セパレーター>

本発明の電解質組成物は、安全性確保のためにセパレーターと併用して使用することが可能である。安全性確保のため併用されるセパレーターは、80℃以上で下記の隙間を閉塞して抵抗を上げ、電流を遮断する機能を持つことが必要であり、閉塞温度が90℃以上、180℃以下であることが好ましい。

【0206】

前記セパレーターの孔の形状は、通常は円形や梢円形で、大きさは0.05～30μmであり、0.1～20μmが好ましい。さらに延伸法、相分離法で作った場合のように、棒状や不定形の孔であってもよい。これらの隙間の占める比率すなわち気孔率は、20～90%であり、35～80%が好ましい。

【0207】

前記セパレーターは、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの単一の材料を用いたものでも、2種以上の複合化材料を用いたものであってもよい。孔径、気孔率や孔の閉塞温度などを変えた2種以上の微多孔フィルムを積層したものが、好ましい。

【0208】

<集電体>

正・負極の集電体としては、本発明の非水電解質二次電池において化学変化を起こさない電子伝導体が用いられる。

正極の集電体としては、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタンなどの他にアルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたものが好ましく、その中でも、アルミニウム、アルミニウム合金がより好ましい。

【0209】

負極の集電体としては、銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタンが好ましく、銅

あるいは銅合金がより好ましい。

【0210】

前記集電体の形状としては、通常フィルムシート状のものが使用されるが、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、纖維群の成形体なども用いることができる。

前記集電体の厚みとしては、特に限定されないが、 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ が好ましい。

また、集電体表面は、表面処理により凹凸を付けることも好ましい。

【0211】

<非水電解質二次電池の作製>

ここでは、本発明の非水電解質二次電池の作製について説明する。

本発明の非水電解質二次電池の形状としては、シート、角、シリンダーなどいずれの形にも適用できる。

正極活性物質や負極活性物質の合剤は、集電体の上に、塗布（コート）、乾燥、圧縮されて、主に用いられる。

【0212】

前記合剤の塗布方法としては、例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、カーテン法、グラビア法、バー法、ディップ法及びスクイーズ法等が好適に挙げられる。その中でも、ブレード法、ナイフ法及びエクストルージョン法が好ましい。

また、塗布は、 $0.1 \sim 100 \text{ m}/\text{分}$ の速度で実施されることが好ましい。この際、合剤の溶液物性、乾燥性に合わせて、上記塗布方法を選定することにより、良好な塗布層の表面状態を得ることができる。塗布は、片面ずつ逐時でも、両面同時に行ってもよい。

【0213】

さらに、前記塗布は、連続でも間欠でもストライプでもよい。その塗布層の厚み、長さ及び巾は、電池の形状や大きさにより決められるが、片面の塗布層の厚みは、ドライ後の圧縮された状態で、 $1 \sim 200 \mu\text{m}$ が好ましい。

【0214】

前記電極シート塗布物の乾燥及び脱水方法としては、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線及び低温風を、単独あるいは組み合わせた方法を用いることができる。乾燥温度は80～350℃が好ましく、100～250℃がより好ましい。

含水量としては、電池全体で2000 ppm以下が好ましく、正極合剤、負極合剤や電解質では、それぞれ500 ppm以下にすることが好ましい。

シートのプレス法は、一般に採用されている方法を用いることができるが、特にカレンダープレス法が好ましい。プレス圧は特に限定されないが、0.2～3 t/cm²が好ましい。前記カレンダープレス法のプレス速度としては、0.1～50 m/分が好ましく、プレス温度は室温～200℃が好ましい。

正極シートに対する負極シート幅の比としては、0.9～1.1が好ましく、0.95～1.0が特に好ましい。正極活物質と負極活物質との含有量比は、化合物種類や合剤処方により異なる。

【0215】

前記方法で作製された正・負の電極シートを、セパレーターを介して重ね合わせた後、そのままシート状電池に加工したり、折りまげた後角形缶に挿入し、缶とシートを電気的に接続した後、電解質を注入し、封口板を用いて角形電池を形成する。

また、正・負の電極シートをセパレーターを介して重ね合わせ巻いた後シリンダー状缶に挿入し、缶とシートを電気的に接続した後、電解質を注入し、封口板を用いてシリンダー電池を形成する。この時、安全弁を封口板として用いることができる。安全弁の他、従来から知られている種々の安全素子を備えつけてよい。例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子などが好適に用いられる。

【0216】

また、前記安全弁のほかに電池缶の内圧上昇の対策として、電池缶に切込を入れる方法、ガスケット亀裂方法あるいは封口板亀裂方法あるいはリード板との切断方法を利用することができる。また、充電器に過充電や過放電対策を組み込んだ保護回路を具備させるか、あるいは独立に接続させてもよい。

【0217】

また、過充電対策として、電池内圧の上昇により電流を遮断する方式を具備することができる。このとき、内圧を上げる化合物を合剤あるいは電解質に含ませることができる。内圧を上げるために用いられる化合物としては、 Li_2CO_3 、 LiHCO_3 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 等の炭酸塩などを挙げることができる。

【0218】

缶やリード板は、電気伝導性をもつ金属や合金を用いることができる。例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウムなどの金属あるいはそれらの合金が好適に用いられる。

【0219】

キャップ、缶、シート、リード板の溶接法は、公知の方法（例、直流又は交流の電気溶接、レーザー溶接、超音波溶接）を用いることができる。封口用シール剤は、アスファルトなどの従来から知られている化合物や混合物を用いることができる。

【0220】

本発明の非水電解質二次電池の用途は、特に限定されないが、例えば、電子機器に搭載する場合、ノートパソコン、ペン入力パソコン、モバイルパソコン、電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディーターミナル、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、電気シェーバー、トランシーバー、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、メモリーカードなどが挙げられる。その他民生用として、自動車、電動車両、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、ロードコンディショナー、時計、ストロボ、カメラ、医療機器（ペースメーカー、補聴器、肩もみ機など）などが挙げられる。更に、各種軍需用、宇宙用として用いることができる。また、太陽電池と組み合わせることもできる。

【0221】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって、何ら限定されるものではない。

【0222】

(実施例1)

(a) ケイ素ポリマーの合成

<一般式(8)で表される化合物と水酸基を有するカルボン酸との反応>

例示化合物(2-1)52.0gと例示化合物(3-1)26.0gとを混合し、加熱還流にて10時間反応させた。反応後、150°C/5mmHg(667Pa)で揮発性分を留去後、(A-1)で表される構造を繰り返し単位として有するケイ素ポリマー(Si-1)37.0gを得た。

さらに、一般式(8)で表される化合物及び水酸基を有するカルボン酸とを、表1に示すように変更する以外は、(Si-1)と同様にして、(Si-2)～(Si-6)を得た。

【0223】

【表1】

サンプルNo.	一般式(8)で表される化合物(使用量)	一般式(9)で表される化合物 (使用量)	生成物収量 (繰り返し単位)
	又は 一般式(10)で表される構造を繰り返し 単位として有するポリマー (使用量)	又は 一般式(11)で表される化合物 (使用量)	
Si-1	2-1(52.0g)	3-1(26.0g)	37.0g (A-1)
Si-2	2-1(52.0g)	3-3(35.5g)	41.0g (A-7)
Si-3	2-1(52.0g)	3-6(60.6g)	55.0g (A-6)
Si-4	2-1(52.0g)	3-7(64.0g)	60.0g (A-8)
Si-5	2-2(41.7g)	3-1(15.2g)	23.0g (A-2)
Si-6	2-3(22.0g)	3-1(7.6g)	13.0g (A-3)
Si-7	4-1(5.3g)	5-1(4.5g)	3g (A-1)
Si-8	4-1(5.3g)	5-6(9.5g)	7g (A-6)

【0224】

(b) ケイ素ポリマーの合成

<一般式(10)で表される構造を繰り返し単位として有するケイ素ポリマーと

一般式(11)で表されるアルコール化合物との反応>

ポリ(ジメトキシシロキサン)5.3g、例示化合物(5-1)4.5gを混合し、加熱還流にて10時間反応させた。反応後、150°C/5mmHg(667Pa)で揮発性分を留去後、無色液状物(Si-7)3gを得た。例示化合物(5-1)を例示化合物(5-6)9.5gに代えた以外は、同様な操作にて、無色液状物(Si-8)7gを得た。

【0225】

(c) 電解質組成物の作製

溶融塩の例示化合物(Y2-3)5g、例示化合物(Si-1)16g、及びN-リチオトリフルオロメタンスルホンイミド(LiNTf₂)7gの混合物をアセトニトリル溶液(10ml)に溶解後、アセトニトリルを減圧留去し、電解質組成物(SiE-1)を作製した。

さらに、溶融塩、ケイ素ポリマー及び金属イオンの塩を、表2に示すように変更する以外は、(SiE-1)と同様にして、(SiE-2)～(SiE-16)を得た。

【0226】

【表2】

電解質組成物 No.	溶融塩 (使用量)	ケイ素ポリマー (使用量)	金属イオンの塩 (使用量)	イオン伝導度 (S/cm)	Liイオン輸率	備考
SIE-1	Y2-3 (5g)	Si-1 (16g)	LiNTf ₂ (7g)	1×10 ⁻⁴	0.9	本発明
SIE-2	Y6-2 (5g)	Si-1 (16g)	LiNTf ₂ (7g)	1.0×10 ⁻⁴	0.9	#
SIE-3	Y6-2 (5g)	Si-1 (16g)	LiPPF ₆ (3.7g)	1.0×10 ⁻⁴	0.8	#
SIE-4	Y6-2 (5g)	Si-1 (16g)	LiBF ₄ (2.3g)	0.9×10 ⁻⁴	0.7	#
SIE-5	Y6-3 (5g)	Si-1 (16g)	LiNTf ₂ (7g)	0.8×10 ⁻⁴	0.7	#
SIE-6	Y6-3 (5g)	Si-2 (20g)	LiNTf ₂ (7g)	1.0×10 ⁻⁴	0.7	#
SIE-7	Y6-3 (5g)	Si-3 (34g)	LiNTf ₂ (7g)	1.0×10 ⁻⁴	0.6	#
SIE-8	Y6-3 (5g)	Si-4 (35g)	LiNTf ₂ (7g)	1.0×10 ⁻⁴	0.8	#
SIE-9	Y6-3 (5g)	Si-5 (22g)	LiNTf ₂ (7g)	1.0×10 ⁻⁴	0.8	#
SIE-10	Y6-3 (5g)	Si-6 (22g)	LiNTf ₂ (7g)	1.0×10 ⁻⁴	0.8	#
SIE-11	Y6-3 (5g)	Si-7 (1.6g)	LiNTf ₂ (0.7g)	1.0×10 ⁻⁴	0.9	#
SIE-12	Y6-3 (5g)	Si-8 (3.4g)	LiNTf ₂ (0.7g)	1.0×10 ⁻⁴	0.8	#
SIE-13	Y17-3 (5g)	Si-1 (16g)	LiNTf ₂ (7g)	1.0×10 ⁻⁴	0.8	#
SIE-14	Y6-3 (5g)	PIAS (16g)	LiNTf ₂ (7g)	0.8×10 ⁻⁴	0.6	#
SIE-15	Y6-3 (21g)	なし	LiNTf ₂ (7g)	1.2×10 ⁻⁴	0.1	比較例
SIE-16	なし	Si-1 (16g)	LiNTf ₂ (7g)	0.5×10 ⁻⁴	0.9	#

PiMSポリ(ジメトキシシロキサン)

【0227】

(d) 固体電解質の作製

前記(c)で作製した電解質組成物(SIE-1)10gに、求核剤の例示化

合物dを0.5g混合した。本混合液をテフロン上にキャスティングした。キャスティング液をアルゴンガス雰囲気下、100℃、4時間加熱し、固体電解質薄膜(SPE-1)を得た。

さらに前記と同様の方法で、表3に示す組成の固体電解質薄膜(SPE-2)～(SPE-13)を得た。

【0228】

【表3】

サンプル No.	電解質組成物 (使用量)	求被剤 (使用量)	イオン伝導度 (S/cm)	Liイオン輸率	備考
SPE-1	SiE-1 (10g)	d (0.5g)	0.9×10^{-4}	0.9	
SPE-2	SiE-2 (10g)	e (1g)	0.9×10^{-4}	0.9	
SPE-3	SiE-3 (10g)	f (2g)	0.6×10^{-4}	0.9	"
SPE-4	SiE-3 (10g)	j (4g)	0.8×10^{-4}	0.9	"
SPE-5	SiE-5 (10g)	e (1g)	0.9×10^{-4}	0.7	"
SPE-6	SiE-6 (10g)	e (1g)	0.9×10^{-4}	0.6	"
SPE-7	SiE-7 (10g)	e (1g)	0.9×10^{-4}	0.7	"
SPE-8	SiE-8 (10g)	e (1g)	0.9×10^{-4}	0.8	"
SPE-9	SiE-9 (10g)	e (1g)	0.9×10^{-4}	0.7	"
SPE-10	SiE-10 (10g)	e (1g)	0.9×10^{-4}	0.9	"
SPE-11	SiE-13 (10g)	e (1g)	0.9×10^{-4}	0.8	"
SPE-12	SiE-14 (10g)	d (0.5g)	0.7×10^{-4}	0.5	"
SPE-13	SiE-16 (10g)	d (0.5g)	0.7×10^{-5}	0.8	比較例

【0229】

(e) 電解質の評価

<イオン伝導度及び輸率の測定>

前記(a)～(d)で作製した電解質組成物及び固体電解質について、0.5 mmのポリプロピレンをスペーサーとした2枚のリチウム電極に挟み、25℃で10万～0.1 Hzでインピーダンスを測定しコールコールプロットからイオン伝導度を求めた。また、Liイオン輸率を、直流分極測定と上記複素インピーダンス測定とを併用することにより求めた。その結果を表2及び表3に示す。

【0230】

前記表2及び表3に示すように、本発明の化合物を用いた電解質組成物は、比較例と比べ、イオン伝導度をほとんど損なうことなく、高いLiイオン輸率を示し、リチウムイオン伝導材料として有用であることが確認された。

【0231】

(f) シリンダー型電池の作製

<正極合剤ペーストの作製>

正極活物質として、LiCoO₂を200 gとアセチレンブラック10 gとを、ホモジナイザーで混合し、続いて結着剤として、2-エチルヘキシリアルアクリレートとアクリル酸とアクリロニトリルとの共重合体の水分散物（固形分濃度50質量%）を8 g、濃度2質量%のカルボキシメチルセルロース水溶液を60 g加え混練混合し、さらに水を50 g加え、ホモジナイザーで攪拌混合し、正極合剤ペーストを作製した。

【0232】

<負極合剤ペーストの作製>

負極活物質として、SnGe_{0.1}B_{0.5}P_{0.58}Mg_{0.1}K_{0.1}O_{3.35}を200 g、導電剤（人造黒鉛）30 gとをホモジナイザーで混合し、さらに結着剤として濃度2質量%のカルボキシメチルセルロース水溶液50 g、ポリフッ化ビニリデン10 gとを加え混合したものに、水を30 g加え、さらに混練混合して負極合剤ペーストを作製した。

【0233】

<正極及び負極電極シートの作製>

上記で作製した正極合剤ペーストを、ブレードコーティングで厚さ30 μmのアルミニウム箔集電体の両面に、塗布量400 g/m²、圧縮後のシート厚みが2.8

$0 \mu\text{m}$ になるように塗布し、乾燥した後、ローラープレス機で圧縮成形し所定の大きさに裁断し、帯状の正極シートを作製した。さらにドライボックス（露点； -50°C 以下の乾燥空気）中で遠赤外線ヒーターにて充分脱水乾燥し、正極シートを作製した。

同様に、負極合剤ペーストを $20 \mu\text{m}$ の銅箔集電体に塗布し、上記正極シートの作製と同様の方法で、塗布量 70 g/m^2 、圧縮後のシートの厚みが $90 \mu\text{m}$ である負極シートを作製した。

【0234】

<シリンダー型電池の作製>

図1に従い、電池の作り方を説明する。

上記で作製した正極シート、厚さ $30 \mu\text{m}$ の東燃タピルス（株）性不織布TAPYRUS P22FW-OCSと、負極シートと、さらに厚さ $30 \mu\text{m}$ の東燃タピルス（株）性不織布TAPYRUS P22FW-OCSとを順に積層し、これを渦巻き状に巻回した。

この巻回した電極群2を負極端子を兼ねるニッケルメッキを施した鉄製の有底円筒型電池缶1に収納し、 70°C 、減圧下で、上記電解質SIE-1を注入した。その後、上部絶縁板3を更に挿入した。

正極端子6、絶縁リング、PTC素子63、電流遮断体62、圧力感応弁体61を積層したものをガスケット5に介してかしめてシリンダー型（円筒型）電池D-1を作製した。

同様にして、表2に示した電解質組成物を用いた電池D-2～D-15を作製した。電池はそれぞれ10個ずつ作製した。

【0235】

負極活物質として黒鉛粉末を用いる以外は、前記シリンダー型電池D-2～D-15の作製と同様の方法で、円筒型電池D-16～D-25を作製した。

【0236】

(g) 電池特性の評価

前記方法で作製した電池について、0.2C、充電終止電圧4.1V、放電終止電圧2.7V、の条件で充放電を10回繰り返し、10サイクル目における放

電容量を求めた。これを同一処方の10個の電池について調べ、その平均をその電池の容量とした。このようにして各々の電池の容量を求め、この値を電池番号D-1の電池の容量で割って相対容量を求めた。また、それぞれの電池の0.5C（充電終止電圧4.1V、放電終止電圧2.7V）、100サイクル目の放電容量を求め、10サイクル目の放電容量に対する比を計算しサイクル容量として表した。それぞれの値を表4に示す。

【0237】

【表4】

電池番号	電解質	相対容量	サイクル容量	備考
D-1	SiE-1	1	0.93	本発明
D-2	SiE-2	1	0.93	"
D-3	SiE-3	0.96	0.92	"
D-4	SiE-4	0.87	0.92	"
D-5	SiE-5	0.83	0.91	"
D-6	SiE-6	0.90	0.92	"
D-7	SiE-7	0.65	0.91	"
D-8	SiE-8	0.95	0.91	"
D-9	SiE-9	0.95	0.91	"
D-10	SiE-10	0.95	0.91	"
D-11	SiE-11	1	0.91	"
D-12	SiE-12	0.95	0.94	"
D-13	SiE-13	0.95	0.93	"
D-14	SiE-15	0.25	0.90	比較例
D-15	SiE-16	0.54	0.91	"
D-16	SiE-2	0.92	0.92	本発明
D-17	SiE-3	0.88	0.90	"
D-18	SiE-8	0.82	0.90	"
D-19	SiE-9	0.82	0.90	"
D-20	SiE-10	0.82	0.90	"
D-21	SiE-11	0.92	0.91	"
D-22	SiE-12	0.87	0.90	"
D-23	SiE-13	0.86	0.92	"
D-24	SiE-15	0.23	0.91	比較例
D-25	SiE-16	0.50	0.90	"

【0238】

前記表4の結果より、本発明の電解質組成物を電池における電解質として用いた場合、容量の低下が見られずにサイクル性を向上させていることが明らかとな

った。また、サイクル安定化効果は、負極に炭素材料を用いたときよりも、非晶質の複合酸化物を用いたときの方が大きいことも確認された。一方、従来の電解質組成物では、容量低下及びサイクル性に劣ることが明らかとなった。

【0239】

また、正極活物質が、 LiNiO_2 や LiMnO_2 の場合にも、以上と同様の結果が得られた。

【0240】

(実施例2)

(a) シート型電池の作製

<正極シートの作製1>

正極活物質として、 LiCoO_2 を43質量部、鱗片状黒鉛2質量部、アセチレンブラック2質量部、さらに結着剤としてポリアクリロニトリル3質量部を加え、アクリロニトリル100質量部を媒体として混練して得られたスラリーを、厚さ20 μm のアルミニウム箔にエクストルージョン式塗布機を使って塗設し、乾燥後カレンダープレス機により圧縮成形した後、端部にアルミニウム製のリード板を溶接し、厚さ95 μm 、幅54mm×長さ49mmの正極シート(CA-1)を作製した。

【0241】

<正極シートの作製2>

正極活物質として、 LiMn_2O_4 を43質量部、鱗片状黒鉛2質量部、アセチレンブラック2質量部、さらに結着剤としてポリアクリロニトリル3質量部を加え、アクリロニトリル100質量部を媒体として混練して得られたスラリーを、厚さ20 μm のアルミニウム箔にエクストルージョン式塗布機を使って塗設し、乾燥後カレンダープレス機により圧縮成形した後、端部にアルミニウム製のリード板を溶接し、厚さ114 μm 、幅54mm×長さ49mmの正極シート(CA-2)を作製した。

【0242】

<正極シートの作製3>

正極活物質として、 LiNiO_2 を43質量部、鱗片状黒鉛2質量部、アセチ

レンブラック2質量部、さらに結着剤としてポリアクリロニトリル3質量部を加え、アクリロニトリル100質量部を媒体として混練して得られたスラリーを、厚さ20μmのアルミニウム箔にエクストルージョン式塗布機を使って塗設し、乾燥後カレンダープレス機により圧縮成形した後、端部にアルミニウム製のリード板を溶接し、厚さ75μm、幅54mm×長さ49mmの正極シート(CA-3)を作製した。

【0243】

<負極シートの作製1>

負極活物質として SnSiO_3 を43質量部、導電剤としてアセチレンブラック2質量部とグラファイト2質量部の割合で混合し、さらに結着剤としてポリアクリロニトリルを3質量部を加え、N-メチルピロリドン100質量部を媒体として混練して負極合剤スラリーを得た。

次にα-アルミナ45質量部、グラファイト7質量部、ポリアクリロニトリル3質量部、N-メチルピロリドン100質量部の割合で混合し、補助層スラリーを得た。

負極合剤スラリーを下層、補助層スラリーを上層として厚さ10μmの銅箔にエクストルージョン式塗布機を使って塗設し、乾燥後カレンダープレス機により圧縮成形して厚さ46μm、幅55mm×長さ50mmの負極シートを作製した。負極シートの端部にニッケル製のリード板を溶接した後、露点-40℃以下の乾燥空气中で230℃で1時間熱処理した。熱処理は遠赤外線ヒーターを用いて行った。熱処理後の負極シート全面に4mm×55mmに裁断した厚さ35μmのリチウム箔(純度99.8%)をシートの長さ方向に対して直角に10mm間隔で貼り付けた(AN-1)。

【0244】

<負極シートの作製2>

前記負極シートの作製1において、 SnSiO_3 を $\text{Sn}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.2}$ $\text{Si}_{0.5}\text{O}_{3.6}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{Cs}_{0.1}\text{P}_{0.5}\text{O}_{3.65}$ とした以外は、同様な方法で、端部にニッケル製のリード板を溶接したリチウム箔を貼り付けた幅55mm×長さ50mmの負極シート(AN-2)及び(AN-3)を作製した。

【0245】

<負極シートの作製3>

負極活物質として、メソフェースピッチ系炭素材料（ペトカ社）を43質量部、導電剤としてアセチレンブラック2質量部とグラファイト2質量部の割合で混合し、さらに結着剤としてポリアクリロニトリルを3質量部を加え、N-メチルピロリドン100質量部を媒体として混練して負極合剤スラリーを得た。

前記負極合剤スラリーを、厚さ $10\mu m$ の銅箔にエクストルージョン式塗布機を使って塗設し、乾燥後カレンダープレス機により圧縮成形して厚さ $46\mu m$ 、幅 $55mm \times$ 長さ $50mm$ の負極シートを作製した。負極シートの端部にニッケル製のリード板を溶接した後、露点 $-40^{\circ}C$ 以下の乾燥空気中で $230^{\circ}C$ で1時間熱処理した。熱処理は遠赤外線ヒーターを用いて行った。（AN-4）。

【0246】

<シート型電池の作製>

シート型電池の作製について、図2を用いて説明する。

負極シート、正極シートはそれぞれ露点 $-40^{\circ}C$ 以下の乾燥空気中で $230^{\circ}C$ で30分脱水乾燥した。ドライ雰囲気中で、幅 $54mm \times$ 長さ $49mm$ の脱水乾燥済み正極シート（CA-1）21と、幅 $60mm \times$ 長さ $60mm$ に裁断した固体電解質組成物フィルム22と、幅 $55mm \times$ 長さ $50mm$ の脱水乾燥済み負極シート（AN-1）23とを、この順で積層した。その後、ポリエチレン（ $50\mu m$ ）-ポリエチレンテレフタレート（ $50\mu m$ ）のラミネートフィルムよりなる外装材を使用し、四縁を真空下で熱融着して密閉し、シート型電池（SB-1）を作製した。

前記シート型電池（SB-1）の作製と同様にして、下記表5に示すような構成のシート型電池（SB-2）～（SB-16）を作製した。

【0247】

【表5】

電池番号	正極シート	負極シート	電解質	備考
SB-1	CA-1	AN-1	SPE-1	本発明
SB-2	CA-1	AN-1	SPE-2	"
SB-3	CA-1	AN-1	SPE-4	"
SB-4	CA-1	AN-1	SPE-8	"
SB-5	CA-1	AN-1	SPE-10	"
SB-6	CA-1	AN-2	SPE-2	"
SB-7	CA-1	AN-3	SPE-2	"
SB-8	CA-1	AN-4	SPE-2	"
SB-9	CA-2	AN-1	SPE-2	"
SB-10	CA-3	AN-1	SPE-2	"
SB-11	CA-1	AN-1	SPE-13	比較例
SB-12	CA-1	AN-2	SPE-13	"
SB-13	CA-1	AN-3	SPE-13	"
SB-14	CA-1	AN-4	SPE-13	"
SB-15	CA-2	AN-1	SPE-13	"
SB-16	CA-3	AN-1	SPE-13	"

【0248】

(d) 電池性能の評価

前記方法で作製したシート型電池について、0.2C、充電終止電圧4.2V、放電終止電圧2.6V、の条件で充放電を10回繰り返し、10サイクル目における放電容量を求めた。これを同一处方の10個の電池について調べ、その平均をその電池の容量とした。このようにして各々の電池の容量を求め、この値をSB-2～5、11についてはSB-1で、SB-12についてはSB-6で、SB-13についてはSB-7で、SB-14についてはSB-8で、SB-15についてはSB-9で、SB-16についてはSB-10で割って、同じ電極組成同士の相対容量を求めた。また、それぞれの電池の0.5C（充電終止電圧4.2V、放電終止電圧2.6V）、300サイクル目の放電容量を求め、10

サイクル目の放電容量に対する比を計算しサイクル容量として表した。それぞれの値を表6に示す。

【0249】

【表6】

電池番号	相対容量	サイクル容量
SB-1	1	0.85
SB-2	1.02	0.85
SB-3	1.01	0.84
SB-4	0.98	0.85
SB-5	1.01	0.85
SB-6	1.03	0.85
SB-7	1.03	0.84
SB-8	1.03	0.85
SB-9	1.03	0.84
SB-10	1.03	0.84
SB-11	0.86	0.84
SB-12	0.84	0.79
SB-13	0.83	0.78
SB-14	0.72	0.76
SB-15	0.83	0.78
SB-16	0.83	0.73

【0250】

(e) 液漏れの評価

前記方法で作製したシート型電池の片面の外装材を剥がし、その上から200 g/cm²なる圧力をかけ、液がしみ出してくるかを目視にて評価した。いずれの電池においても液漏れは認められなかった。

【0251】

前記結果より、本発明の電解質組成物を含有するシート型二次電池は、電池容量の低下がないにもかかわらず、サイクル性を向上させていることが明らかとな

った。また、液漏れ故障もおきにくいことが確認された。

【0252】

【発明の効果】

本発明によると、高いイオン伝導性及びイオン輸率を示し、流動性が低い、あるいは流動性のない優れた新規な電解質組成物を提供し、更に高電池容量で、容量の低下がなく、サイクル安定性に優れた非水電解質二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例で作製したシリンダー型電池の断面図を示す。

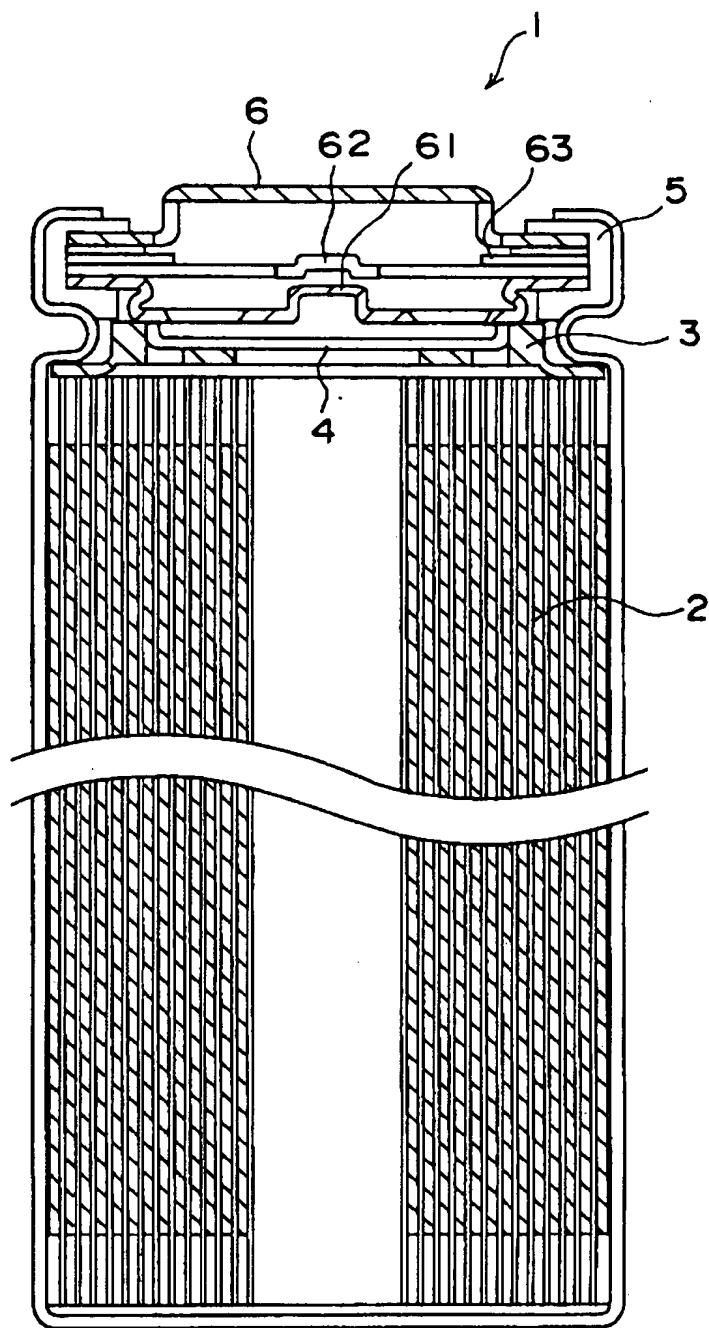
【図2】 実施例で作製したシート型電池の概念図を示す。

【符号の説明】

- 1 負極を兼ねる電池缶
- 2 卷回電極群
- 3 上部絶縁板
- 4 正極リード
- 5 ガスケット
- 6 正極端子を兼ねる電池蓋
- 6 1 圧力感応弁体
- 6 2 電流遮断素子（スイッチ）
- 6 3 P T C 素子
- 2 1 正極シート
- 2 2 固体電解質
- 2 3 負極シート
- 2 4 正極端子
- 2 5 負極端子

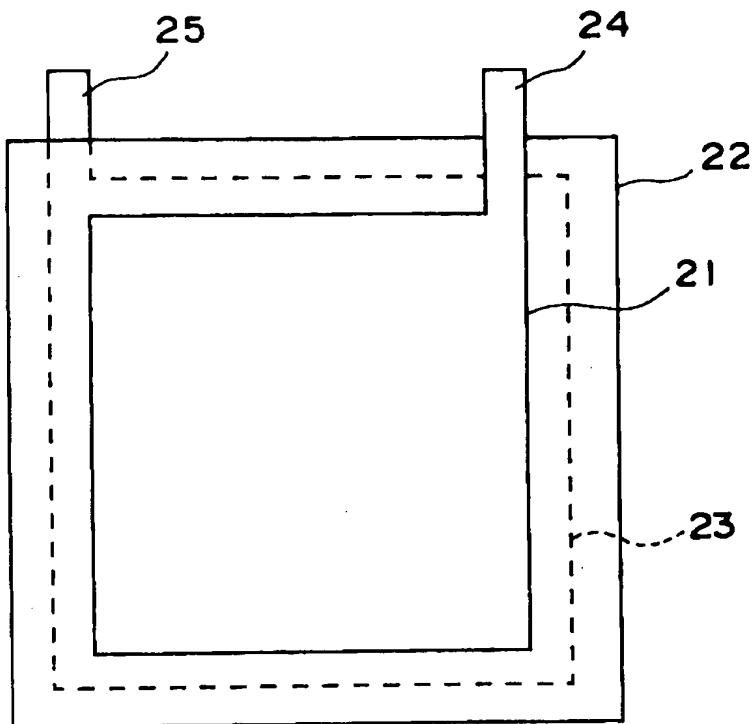
【書類名】 図面

【図1】



特2001-097417

【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高いイオン伝導性及びイオン輸率を示し、流動性が低い、あるいは流動性のない優れた新規な電解質組成物を提供し、更に高電池容量で、容量の低下がなく、サイクル安定性に優れた非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 特定の構造を有する溶融塩、ケイ素ポリマー、及び周期律表第1族又は第2族に属する金属イオンの塩を含む電解質組成物、及び該電解質組成物を含有する非水電解質二次電池である。

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地

氏 名 富士写真フィルム株式会社